

THESE

présentée

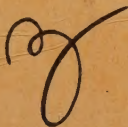
à la Faculté des Sciences de l'Université de Nantes

pour obtenir

le **GRADE de DOCTEUR-INGENIEUR**

par

François DEVISME



**CONTRIBUTION AU DOSAGE D'IMPURETES DANS DES CATALYSEURS
PAR SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X**

Soutenue le 7 octobre 1969 devant la Commission d'Examen

Monsieur POINTEAU Président

Monsieur GOBIN	}	Examineurs
Monsieur CAILLER		
Monsieur BARBIER		Membre à titre consultatif

THESE

présentée

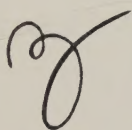
à la Faculté des Sciences de l'Université de Nantes

pour obtenir

le **GRADE de DOCTEUR-INGENIEUR**

par

François DEVISME



**CONTRIBUTION AU DOSAGE D'IMPURETES DANS DES CATALYSEURS
PAR SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X**

Soutenue le 7 octobre 1969 devant la Commission d'Examen

Monsieur POINTEAU Président

Monsieur GOBIN
Monsieur CAILLER } Examineurs

Monsieur BARBIER Membre à titre
consultatif

THESE

A THÈSE DE DOCTORAT

Présentée à l'Université de Leiden



CONTIENANT UN MANUSCRIT DE LA BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE LEIDEN

Manuscrit de la Bibliothèque de l'Université de Leiden

Manuscrit de la Bibliothèque de l'Université de Leiden

Manuscrit de la Bibliothèque de l'Université de Leiden

Manuscrit de la Bibliothèque de l'Université de Leiden

Manuscrit de la Bibliothèque de l'Université de Leiden

Manuscrit de la Bibliothèque de l'Université de Leiden

UNIVERSITE DE NANTES

FACULTE DES SCIENCES

Doyen	M. DUNOYER de SEGONZAC	Chimie
Assesseur	M. SELLIER	Zoologie
Professeurs	M. PAUC	Mathématiques
	M. RAVILLY (E.N.S.M.)	Mécanique
	M. RAFFIN	Mécanique rationnelle
	M. GARRIGUES	Biologie végétale
	M. BRILLOUET	Analyse numérique
	M. GRAFF	Chimie
	M. VIVIER (E.N.S.M.)	Mathématiques appliquées
	M. COLLET	Physique
	M. BOULLLOUD (C.S.U.)	Physique
	Melle DEBRAUX	Botanique
	M. PETRESCO	Mathématiques
	M. PIERI	Biologie animale
	M. WOJTKOWIAK	Chimie
	M. AVIGNON	Physique
	M. MINN	Physique
	M. MOUTON	Physique
	M. TARDY (E.N.S.M.)	Mécanique
Professeurs sans chaire	M. GOBIN (E.N.S.M.)	Chimie
	M. CAVET	Sciences de la Terre
	M. OTTMANN	Sciences de la Terre
	M. MEZENCEV (E.N.S.M.)	Physique
	M. MOLINARO	Mathématiques
	M. DUPONT	Biologie végétale
	M. ROUXEL	Chimie
	M. QUINIOU	Chimie
	Melle OFFRET (E.N.S.M.)	Physique
	M. LASKAR	Physique
	M. GOUREAUX	Physique

Maîtres de Conférences

M. FORESTIER
M. SAUDRAY
M. MARTIN
M. LE DOUARIN Georges
M. AMOURIQ
Melle ASTIE (C.S.U.)
M. LAMEAU (E.N.S.M.)
Mme LE DOUARIN Nicole
M. TOURNOUX
M. GUEVEL (E.N.S.M.)
M. GOUIN (C.S.U.)
M. POINTEAU (E.N.S.M.)
M. SULMONT (E.N.S.M.)
M. BARDON
M. LONCKE
M. LEBRUN
M. JONARD
M. IBISCH Maître de Conférences associé
M. FOUQUES
M. ROSIER
M. LEBORGNE
Melle LEYCURAS
M. REMY (C.S.U.)
M. LE BIHAN
M. MATZ (C.S.U.)

Secrétaire de la Faculté

M. PAILLET

Sciences de la Terre

Biologie animale
Chimie
Biologie végétale
Psychophysiologie
Botanique
Mathématiques
Biologie végétale
Chimie minérale
Mathématiques
Chimie
Chimie
Mathématiques
Physique
Physique
Biologie animale
Biologie végétale
Mathématiques
Physique
Mathématiques
Physique
Chimie
Physique
Biologie

Attaché Principal

Digitized by the Internet Archive
in 2026

A ma femme

https://archive.org/details/IA41555406_0002

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique de Nantes. Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Monsieur R. POINTEAU, Directeur du Laboratoire, qui a bien voulu nous accueillir dans son laboratoire et nous aider dans notre recherche.

Que Monsieur le Professeur F. GOBIN, Messieurs M. CAILLER et R. BARBIER veuillent bien accepter mes remerciements pour l'honneur qu'ils me font de participer à la commission d'examen.

Que les personnes qui nous ont aidé par leur contribution ou par leurs conseils à entreprendre et développer cette étude, trouvent ici notre plus profonde reconnaissance, particulièrement :

Monsieur J. BACHELIER, responsable du service contrôle de la raffinerie ANTAR à Donges, qui nous a suggéré cette étude.

Monsieur R. BARBIER, responsable du laboratoire d'analyse spectrochimique de l'Etablissement de Construction et d'Armement Naval d'Indret, avec lequel nous avons eu de fructueuses discussions.

Nous ne voudrions pas oublier dans nos remerciements tous les techniciens, chercheurs et élèves, qui nous ont aidé de près ou de loin à la réalisation de cette étude.

S O M M A I R E

INTRODUCTION -

CHAPITRE 1 - THEORIE ET PRATIQUE DE LA SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X

- 1 - Rappels sur les rayons X
- 2 - Spectrométrie de fluorescence X
- 3 - Analyse quantitative par spectrométrie de fluorescence X
- 4 - Problèmes posés par les échantillons à doser

CHAPITRE 2 - ETUDE STATISTIQUE DES GRANDEURS DETERMINABLES ET DES RESULTATS OBTENUS

- 1 - Statistique de comptage
- 2 - Seuils de détection
- 3 - Méthodes de comptage
- 4 - Rappels sur l'exploitation statistique des résultats

CHAPITRE 3 - MISE AU POINT DE LA PREPARATION DES ECHANTILLONS

- 1 - Etude préliminaire des catalyseurs analysés
- 2 - Technique de coulage des perles au borax
- 3 - Application aux catalyseurs
- 4 - Réalisation des étalons

CHAPITRE 4 - ETUDE DES RESULTATS OBTENUS

- 1 - Matériel utilisé
- 2 - Dosage du fer
- 3 - Dosage du zinc
- 4 - Dosage du cuivre
- 5 - Dosage du plomb
- 6 - Dosage de l'arsenic

BIBLIOGRAPHIE -

I N T R O D U C T I O N

Le sujet de ce mémoire est le dosage par spectrométrie de fluorescence X d'impuretés dans deux catalyseurs de reformage à base de platine sur support d'alumine.

Dans un premier chapitre, après avoir exposé le principe de la spectrométrie de fluorescence X et analysé les différentes parties de l'appareillage, nous étudions d'un point de vue critique la relation entre l'intensité du rayonnement de fluorescence X et la fraction massique de l'élément dosé.

Nous étudions dans un second chapitre l'erreur statistique de comptage qu'entraîne l'émission des photons X. Les dérives du spectromètre dont nous disposons nous obligeant à utiliser un rapport d'intensités, nous établissons les formules donnant dans ce cas les seuils de détection.

Nous consacrons un troisième chapitre à la préparation des échantillons par fusion avec du tétraborate de sodium et à la réalisation des étalons, en tenant compte des possibilités d'effet interélément.

Enfin, nous présentons dans un dernier chapitre les résultats de nos analyses et les conclusions qui en découlent. Ceci nous permettra de tracer les droites d'étalonnage.

THEORIE ET PRATIQUE DE LA SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X

1 - RAPPELS SUR LES RAYONS X |1| à |10|

1,1 - Nature des rayons X

On sait que le rayonnement X est un rayonnement électromagnétique de courte longueur d'onde, les photons X étant émis de deux façons différentes :

- La brusque décélération par les intenses champs électriques au voisinage des noyaux atomiques d'électrons lancés sur une cible, produit par transformation de l'énergie cinétique perdue, un rayonnement X dit "de freinage" (Bremsstrahlung) dont la longueur d'onde varie de façon continue. Ce rayonnement est très utilisé dans la pratique de la radiographie médicale ou industrielle.

- Le retour à l'état stable d'un atome - préalablement excité par l'expulsion d'un électron des couches internes - peut se faire suivant la transition d'un électron d'une couche externe vers la couche interne ionisée. Si E_1 est l'énergie de la couche externe et E_2 l'énergie de la couche interne, l'énergie cédée E se retrouve dans l'émission d'un photon X de fréquence ν telle que :

$$h\nu = E = E_1 - E_2$$

h étant la constante de Plank

Ce rayonnement X, quantifié et lié à la structure électronique de l'atome, est appelé rayonnement caractéristique. Il est à l'origine des techniques de diffraction X et de fluorescence X.

Notons que le retour à l'état stable de l'atome excité peut se faire sans l'émission d'un rayonnement. L'énergie acquise par l'atome lors de l'expulsion de l'électron de la couche interne est alors utilisée pour l'expulsion d'un second électron appelé "électron Auger".

La juxtaposition des différentes transitions possibles, limitées par les règles de sélection, conduit à un "spectre" de RX^* composé de plusieurs "raies".

* N.B. - Afin de simplifier l'écriture, on utilisera la notation RX pour "rayons X".

les raies $K\alpha$ correspondent aux transitions de la couche L à la couche K
les raies $K\beta$ correspondent aux transitions de la couche M à la couche K
les raies $L\alpha$ correspondent aux transitions de la couche M à la couche L

Du fait de son origine, le rayonnement X caractéristique a des propriétés particulières :

- tous les éléments ont des spectres de RX semblables, ce qui permet de les étudier de la même manière,
- les spectres de RX sont constitués par un petit nombre de raies d'intensité notable, à la différence des spectres obtenus dans le visible et l'ultra-violet.

La combinaison chimique dans laquelle est engagé l'atome a une influence sur le rayonnement X. Cependant, l'influence sur la longueur d'onde des raies caractéristiques est très faible, et, seule, l'influence sur l'intensité du rayonnement est notable, plus particulièrement dans le cas des éléments dits légers (Al. Si. P. S. Cl) |11| |12| |13|

1,2 - Production des rayons X

1,2,1 - Interaction des électrons et de la matière

Le rayonnement X caractéristique peut être obtenu en irradiant un élément avec un faisceau d'électrons accélérés par une différence de potentiel V. C'est le cas en particulier dans les tubes producteurs de RX, l'élément irradié constituant une anticathode portée à un potentiel positif. Le rayonnement obtenu est appelé rayonnement X primaire.

L'expulsion d'un électron d'une couche interne ne sera possible que si l'énergie cinétique E_c de l'électron incident ($E_c = eV$) est supérieure à l'énergie de liaison E_ℓ de l'électron à expulser.

On a la condition :

$$eV > E_\ell$$

Comme on l'a vu, l'impact des électrons produit aussi un rayonnement de freinage dont la longueur d'onde minimale λ_m se déduit de la plus grande perte d'énergie cinétique pour un électron incident.

$$\lambda_m = \frac{hc}{eV} \text{ (Loi de Duane et Hunt)}$$

L'intensité globale du spectre continu, produit par le rayonnement de freinage, est donné par une relation du type :

$$I = K i Z V^2$$

où i est l'intensité (électrique) du courant d'électrons dans le tube producteur de RX.

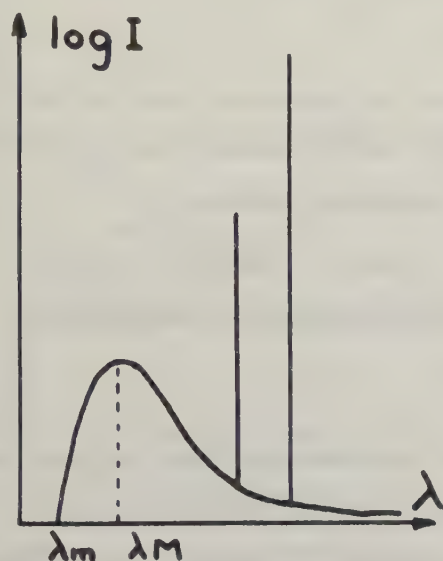


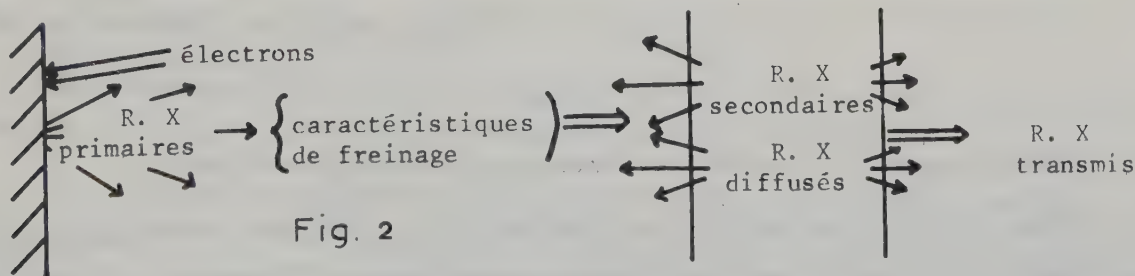
Fig. 1 - Spectre d'émission de rayons X

On voit que pour une même puissance dissipée dans le tube, l'intensité du spectre continu croît avec le numéro atomique de l'élément constituant l'anticathode.

En conclusion, le spectre de RX obtenu par irradiation d'un élément avec un faisceau d'électrons se compose d'un rayonnement continu et des différentes raies caractéristiques de l'élément excité. L'intensité d'une raie caractéristique est très supérieure (de 100 à 1 000 fois) à l'intensité du fond continu (Fig. 1).

1,2,2 - Interaction des rayons X et de la matière

Un faisceau de RX dirigé sur une substance subit une absorption, soit par diffusion des photons X, soit par effet photoélectrique (Fig. 2). L'absorption photoélectrique, qui n'est possible que si les photons X sont suffisamment énergétiques, entraîne la production d'électrons Auger et d'un rayonnement X dit secondaire ou de fluorescence.



Le spectre de fluorescence obtenu, beaucoup moins intense que le spectre d'émission directe, ne comporte que les raies caractéristiques de l'élément excité. Les raies les plus intenses seront deux raies K_{α} pratiquement confondues, une raie K_{β} et quelques raies L pour les éléments lourds.

En raison de l'émission d'électrons Auger, on est amené à définir, pour une transition donnée, un rendement de fluorescence ω , rapport du nombre de

transitions radiatives au nombre d'ionisations. Ce rendement de fluorescence est lié au numéro atomique Z de l'élément considéré par une relation du type :

$$\omega = \frac{1}{1 + aZ^{-n}}$$

a étant une constante pour la transition considérée.

On voit donc que ω diminue avec Z .

Le spectre de fluorescence X observé ne comprend pas que les raies caractéristiques des éléments excités. En effet, il se produit une diffusion du rayonnement primaire avec ou sans changement de longueur d'onde.

Le spectre diffusé du rayonnement primaire, fortement atténué, constituera donc inévitablement un fond continu dans le spectre de fluorescence X .

1,3 - Absorption de rayons X

L'étude phénoménologique de l'absorption du rayonnement X se fait en utilisant la loi habituelle d'absorption des rayonnements (loi de Beer). Si x est l'épaisseur de matière traversée, l'intensité I du rayonnement émergent est reliée à l'intensité I_0 du rayonnement incident par la formule :

$$(1) \quad I = I_0 e^{-\mu_l x}$$

où μ_l est le coefficient linéaire d'absorption.

Dans la pratique, on préfère utiliser le coefficient massique d'absorption $\mu = \frac{\mu_l}{\rho}$, ρ étant la masse spécifique de la matière par unité de surface.

L'équation (1) en utilisant le coefficient massique d'absorption s'écrit :

$$I = I_0 e^{-\mu m}$$

$m = \rho x$ étant la masse de matière traversée par unité de surface.

Dans le cas d'un échantillon complexe, le coefficient massique résultant μ est la somme des produits des coefficients massiques des éléments (μ_i) par les fractions massiques de ces éléments C_i [14]

$$\mu = \sum_i C_i \mu_i$$

Le coefficient d'absorption varie avec la longueur d'onde du rayonnement X .

La courbe représentative de la variation de μ en fonction de λ présente plusieurs discontinuités (Fig. 3), μ croissant entre deux discontinuité consécutives.

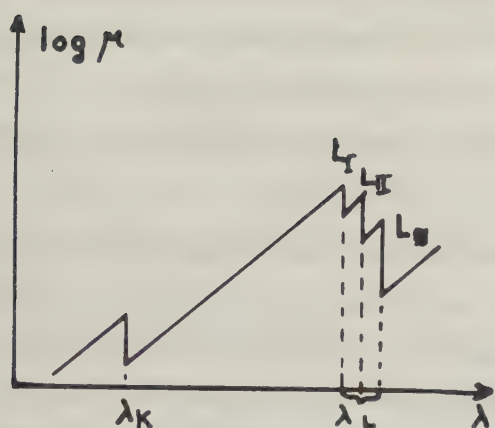


Fig.3 - Spectre d'absorption des rayons X.

Ces discontinuités résultent des conditions d'ionisation des différentes couches et sous couches. Ce rayonnement X incident sera fortement absorbé si sa longueur d'onde est inférieure à la longueur d'onde de la discontinuité, provoquant l'émission du rayonnement de fluorescence X. Quand la longueur d'onde du rayonnement X incident devient supérieure à celle de la discontinuité d'absorption, l'absorption chute brutalement et l'émission du rayonnement secondaire n'est plus possible.

2 - SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X |4| à |6| , |15| à |21|

La spectrométrie de fluorescence X utilise les phénomènes de fluorescence X. Elle permet des analyses qualitatives et quantitatives.

Le principe de l'appareillage est le suivant (Fig. 4).

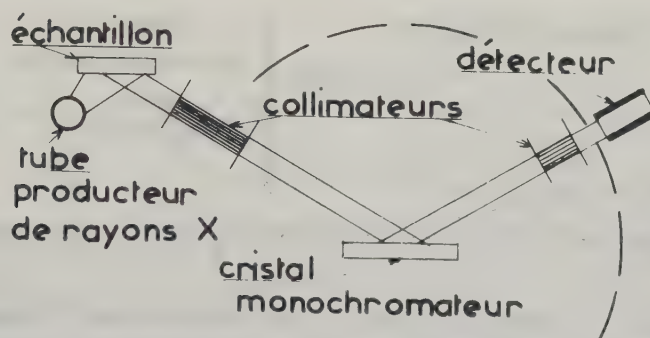


Fig. 4 - Spectromètre de fluorescence X

Le rayonnement X primaire provenant d'un tube producteur de RX irradie l'échantillon à analyser et provoque l'émission de RX secondaires.

Le spectromètre proprement dit, constitué d'un collimateur d'entrée, d'un cristal analyseur et d'un collimateur de sortie, disperse le rayonnement de fluorescence X. Un détecteur, dont le déplacement est lié à celui du cristal analyseur, reçoit ce rayonnement dispersé et permet l'exploration du spectre.

2,1 - Sources de rayons X |23| à |25|

Les tubes générateurs de RX sont alimentés par un transformateur haute tension délivrant une tension continue et une intensité soigneusement stabilisées, conditions indispensables pour que les analyses soient reproductibles.

La présence du fond continu dans le rayonnement X primaire est d'une grande importance. Il excite le rayonnement de fluorescence d'éléments pour lesquels la longueur d'onde de la discontinuité d'absorption est comprise entre la longueur d'onde minimale λ_m du fond continu et la plus petite longueur d'onde du rayonnement primaire caractéristique.

Cependant, comme l'excitation de la fluorescence X est d'autant plus efficace que la longueur d'onde du rayonnement primaire est proche de celle de la discontinuité d'absorption de l'élément, et comme l'intensité des raies caractéristiques dans le spectre primaire est très nettement supérieure à celle du fond continu, on utilisera préférentiellement des anticathodes dont les raies caractéristiques sont proches des discontinuités d'absorption des éléments analysés (Fig. 5). Ainsi, le tube à anticathode de chrome donne les meilleurs résultats pour les éléments légers.

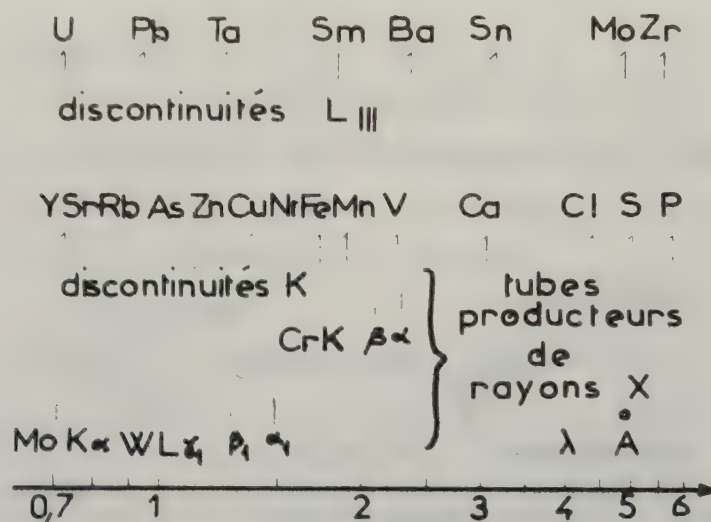


Fig. 5 - Possibilités d'excitation des éléments
d'après LOUIS |21|

Les autres anticathodes le plus souvent utilisées sont en molybdène, argent ou tungstène. Le tube à anticathode de tungstène est celui qui a le plus vaste champ d'application. Le spectre de tungstène est riche en raies de la série L et, du fait du numéro atomique élevé de cet élément ($Z = 74$), l'intensité du fond continu sera importante.

2,2 - Echantillon

L'intérêt de l'analyse par fluorescence X est qu'elle n'entraîne pas la destruction de l'échantillon analysé, exception faite de certaines matières organiques sensibles à l'action des RX.

Un autre avantage est l'absence de conditions sur l'état physique de l'échantillon qui peut être solide (compact ou pulvérulent), liquide ou même gazeux.

Cependant, la recherche d'une plus grande précision peut imposer, comme on le verra plus loin, une préparation préalable.

Lorsque l'échantillon analysé est pulvérulent ou liquide, il repose sur un film de matière plastique, par exemple du mylar. Ce film a une grande résistance mécanique, ce qui permet une très faible épaisseur et donc une absorption minimale du rayonnement X incident et surtout émergent.

2,3 - Collimation

Le rayonnement de fluorescence X est émis dans toutes les directions, alors que la séparation des longueurs d'onde par le cristal analyseur exige un faisceau aussi parallèle que possible.

Les collimateurs utilisés sont des fentes de Soler : assemblage de plaques parallèles régulièrement espacées. Ces collimateurs éliminent les RX trop divergents, mais entraînent une diminution importante de l'intensité du rayonnement.

2,4 - Système dispersif

Le rayonnement de fluorescence X est polychromatique. La séparation des différentes longueurs d'ondes se fait par "réflexion" sélective sur un cristal.

On sait, en effet, qu'un cristal de distance réticulaire d "réfléchit" un rayonnement X de longueur d'onde λ lorsque l'angle θ entre les rayons X incidents et les plans réticulaires du cristal, vérifie la relation de Bragg.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

n étant un entier appelé l'ordre de réflexion.

Cette relation entraîne que :

- à une longueur d'onde donnée, correspondent plusieurs angles possibles suivant l'ordre de réflexion. Cependant, lorsque l'ordre de réflexion croît, l'intensité du rayonnement "réfléchi" diminue, réduisant la complexité du spectre obtenue après réflexion. Les raies d'ordre supérieur dans le spectre permettent de confirmer la présence d'un élément, la séparation des différentes longueurs d'onde étant meilleure lorsque n augmente. Par contre, dans le cas de l'analyse d'éléments peu abondants, les raies d'ordre supérieur d'éléments plus lourds et plus abondants peuvent être gênantes.

- la plus grande longueur d'onde que peut réfléchir un cristal est :

$$\lambda = 2 d$$

Dans la pratique, λ dépasse rarement $1,6 d$.

Le pouvoir de dispersion du cristal se calcule en différentiant la rela-

tion de Bragg :

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2 d \times \cos \theta}$$

On voit qu'il est meilleur lorsque d est petit, et qu'il augmente avec l'ordre de réflexion (on l'avait déjà signalé). On préférera donc utiliser des cristaux ayant une faible distance réticulaire, compatible avec les longueurs d'onde.

Les cristaux les plus utilisés sont :

- le fluorure de lithium Li F, $2 d_{200} = 4,03 \text{ \AA}$ pour les faibles longueurs d'onde 0,3 - 3,4 $\text{\AA}$.
- le pentaérythritol P.E. $2 d_{002} = 8,74 \text{ \AA}$ pour l'analyse des éléments légers jusqu'à l'aluminium.
- l'éthylène diamine d tartrate E D D T $2 d_{020} = 8,80 \text{ \AA}$ aux performances inférieures à celles du P.E.

A l'aluminium se situe la limite usuelle de la spectrométrie de fluorescence X. Pour les éléments de numéro atomique inférieur, on utilise :

- le phosphate diammonique A D P $2 d_{110} = 10,65 \text{ \AA}$ pour le magnésium
- le gypse $2 d_{020} = 15,18 \text{ \AA}$ pour le sodium.

Des résultats intéressants ont été obtenus avec le K A P, phtallate acide de potassium, $2 d_{100} = 26,4 \text{ \AA}$ qui diffracte la raie $K\alpha$ de l'oxygène.

Dans la plupart des spectromètres de fluorescence X, la réflexion se fait sur un cristal plan. Le détecteur et le cristal sont solidaires d'un système goniométrique qui permet l'exploration du spectre de fluorescence X par rotation du cristal et du détecteur, le détecteur tournant d'un angle 2θ lorsque le cristal tourne d'un angle θ .

Il existe aussi des spectromètre basés sur la focalisation du rayonnement de fluorescence X par des cristaux courbes.

2,5 - Détecteur | 26 | à | 30 |

La détection des RX se fait par interaction du rayonnement X avec la matière : ionisation d'un gaz pour les compteurs proportionnels, action sur un cristal scintillateur pour les compteurs à scintillation.

2,5,1 - Grandeurs caractéristiques des compteurs

Rendement quantique -

C'est le rapport de l'intensité effectivement détectée par le compteur à l'intensité du rayonnement X incident (nombre de photons par unité de temps).

Ce rendement varie avec la longueur d'onde et le type de compteur. Il est élevé pour le compteur à scintillation dans le domaine des RX durs (Fig. 6).

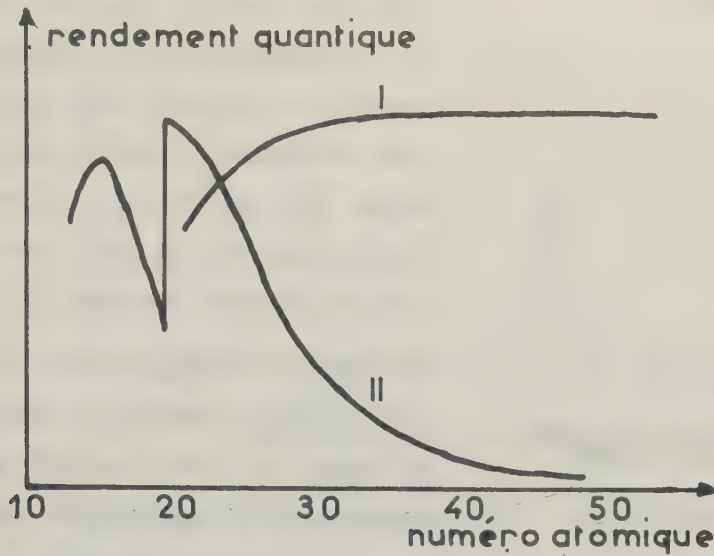


Fig. 6 - Rendement pour une raie K

I compteur à scintillation NaI(Tl)

II compteur à flux gazeux A(CH₄)

Temps mort -

Le temps mort t d'un compteur est l'intervalle de temps pendant lequel, du fait des phénomènes de détection d'une particule, le compteur ne peut détecter une autre particule.

Supposons que les particules arrivent à la cadence de N par seconde, le compteur n'en détectera que N_0 . Chaque seconde, le temps $N_0 t$ n'aura pas été utilisé pour la détection. Le nombre de particules non détectées sera $N \cdot N_0 t$. On en déduit :

$$N = N_0 + N N_0 t$$

$$N = \frac{N_0}{1 - N_0 t}$$

$$N - N_0 = \frac{N_0^2 t}{1 - N_0 t}$$

Pour le compteur Geiger, le temps mort est important (de l'ordre de 200 μ s.); ceci entraîne une erreur de 1 % pour un taux de comptage de 100 coups/sec. Les compteurs proportionnels ou à scintillation ont des temps morts beaucoup plus faible (de l'ordre de la μ s), ce n'est qu'à partir de 10 000 coups/sec. que l'erreur de comptage due au temps mort sera de 1 %.

Pouvoir de résolution du compteur -

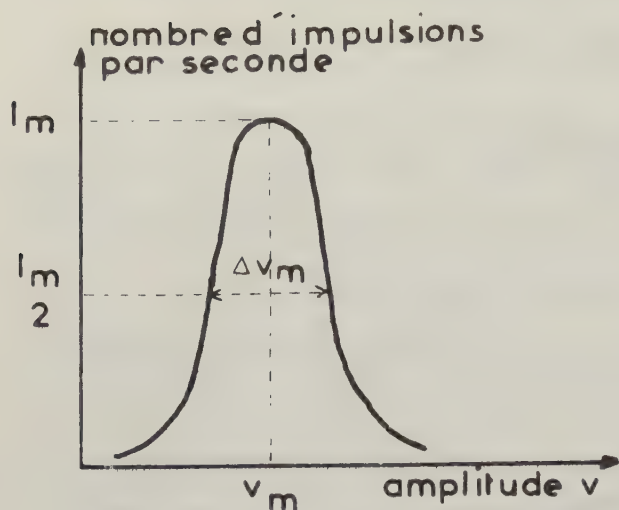


Fig. 7 - Pouvoir de résolution

Quel que soit le type de détecteur utilisé, en fluorescence X, le photon X incident produit finalement une impulsion électrique. Cependant l'amplitude (hauteur maximale) des impulsions électriques n'est pas rigoureusement la même pour tous les photons X de même longueur d'onde.

La courbe représentative de ces variations d'amplitudes (nombre d'impulsions par unité de temps en fonction de l'amplitude des impulsions) est une courbe de Gauss (Fig. 7).

Cette courbe permet de définir le pouvoir de résolution p du compteur : rapport de la largeur Δv_m de la courbe à mi-hauteur à l'amplitude moyenne v_m .

$$p = \frac{\Delta v_m}{v_m}$$

Cette grandeur est importante. Une faible valeur du pouvoir de résolution signifie que les pics donnés par le compteur seront plus étroits et donc plus faciles à séparer.

Discrimination d'amplitude [31]

On a vu que le cristal du spectromètre pouvait "réfléchir", pour un même angle θ , le rayonnement X, de longueur d'onde λ_1 par exemple, d'un élément léger, et le rayonnement X, de longueur d'onde λ_2 , d'un élément plus lourd, subissant une réflexion d'ordre n . La relation entre λ_1 et λ_2 est, dans ce cas :

$$\lambda_1 = n \lambda_2 = 2 d \sin \theta$$

Cette différence de longueur d'onde permet, au niveau du compteur, de séparer les deux rayonnements. En effet, les photons X d'énergies différentes produiront dans le compteur des impulsions électriques d'amplitudes différentes, voisines de $v(\lambda_1)$ pour l'élément léger et de $v(\lambda_2)$ pour l'élément lourd. On associe alors au compteur un circuit électronique discriminateur d'amplitude ne laissant passer que les impulsions électriques dont l'amplitude est supérieure à un seuil, dont on choisit la valeur, et est comprise dans un domaine (fenêtre ou canal) partant de ce seuil (Fig. 8).

La discrimination d'amplitude est un complément indispensable du spectromètre de fluorescence X. Elle ne sera cependant efficace que pour des photons d'énergies suffisamment différentes pour que les pics délivrés par le compteur ne se chevauchent pas.

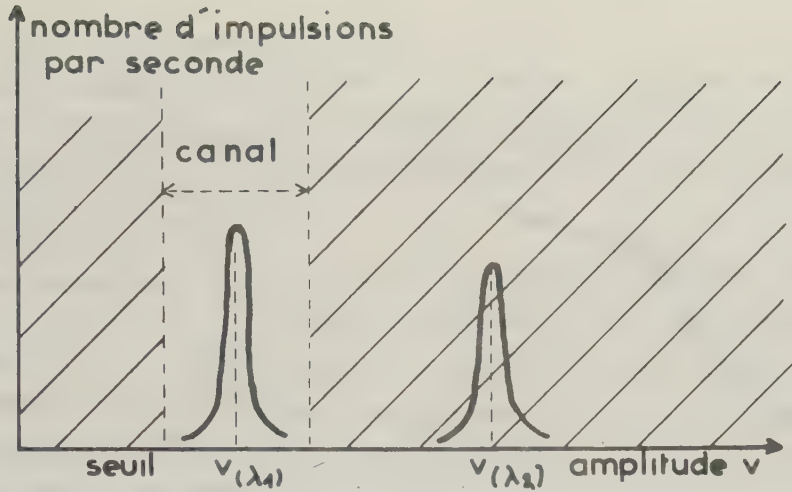


Fig. 8 - Principe de la discrimination d'amplitude

2,5,2 - Compteurs à remplissage gazeux | 29 |

Principe -

Les compteurs à remplissage gazeux utilisent la production de paires d'ions (cations + électrons) par action du photon X sur les molécules du gaz. Ainsi, pour une énergie d'ionisation de la molécule gazeuse égale à 30eV, un photon X de 8 Kev produira en moyenne $\frac{8000}{30} \approx 266$ paires d'ions.

Après l'ionisation, les électrons se recombinent avec les ions positifs.

Cette recombinaison est évitée en plaçant le gaz dans un champ électrique résultant d'une d.d.p. établie entre la paroi cylindrique du compteur, jouant le rôle d'une cathode, et une anode centrale filiforme (Fig. 9). Dans ce cas, les électrons, dont le déplacement est beaucoup plus rapide que celui des cations plus lourds, migreront vers l'anode où leur arrivée produira une impulsion de tension d'amplitude v .

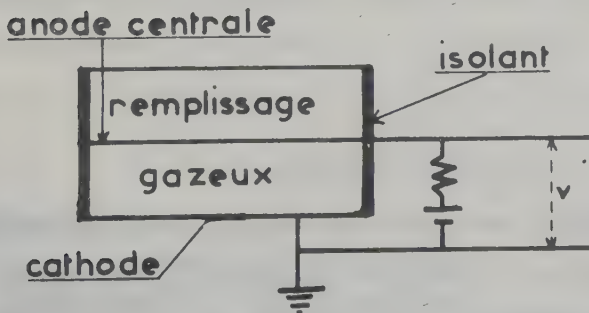


Fig. 9 - Compteur à remplissage gazeux

La valeur de v dépend de la tension V imposée au compteur. La courbe représentative de la variation de v en fonction de V peut se décomposer en plusieurs parties (Fig. 10).

- pour $V < V_1$, la faible tension appliquée empêche la migration de tous les électrons produits vers l'anode qui n'en collectera qu'une partie. La proportion d'électrons perdus par recombinaison diminue lorsque V augmente.

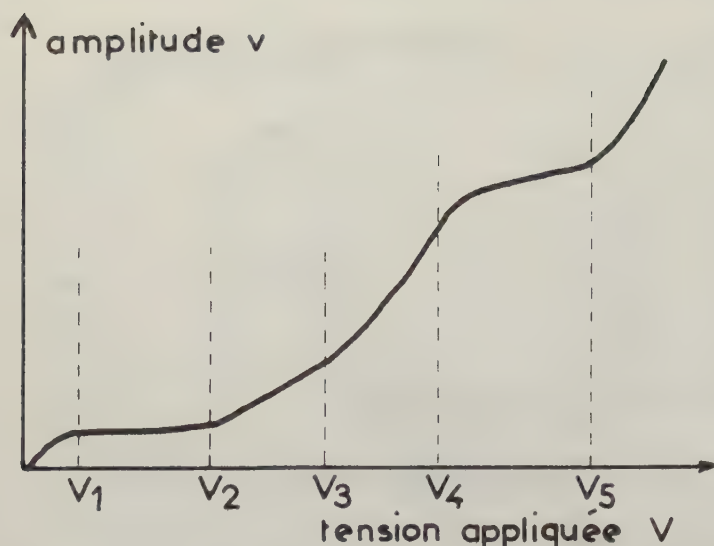


Fig. 10 - Domaines de fonctionnement d'un compteur à remplissage gazeux

- pour $V_1 < V < V_2$, tous les électrons produits arrivent sur l'anode. L'amplitude de l'impulsion sera, dans ce cas, proportionnelle au nombre d'ions libérés, le domaine est celui des chambres d'ionisation.

- pour $V_2 < V < V_3$ l'énergie communiquée par le champ électrique aux électrons produits par les photons X (électrons primaires) est suffisante pour qu'ils ionisent à leur tour les molécules gazeuses produisant des électrons secondaires. On a des avalanches de Townsend.

Cependant, le phénomène reste localisé au voisinage de l'anode ; le nombre n d'électrons produits à partir d'un électron primaire, c'est-à-dire le facteur de multiplication, est sensiblement constant. Il s'ensuit que l'impulsion électrique aura encore une amplitude proportionnelle au nombre d'électrons primaires, c'est-à-dire à l'énergie des photons X incidents. On est dans le domaine de fonctionnement en régime proportionnel.

- pour $V_3 < V < V_4$ la décharge par avalanche devient instable, le nombre d'électrons secondaires varie fortement. On est dans le domaine semi-proportionnel sans application pratique.

- pour $V_4 < V < V_5$ l'impulsion devient indépendante du nombre d'électrons, la décharge ne cessant que par des phénomènes secondaires. On est dans le domaine de fonctionnement du compteur Geiger Muller.

- pour $V > V_5$ la décharge est continue.

Compteur proportionnel -

Ce type de compteur est préféré au compteur Geiger car l'amplitude de l'impulsion qu'il délivre est proportionnelle à l'énergie du photon X incident. De plus, son temps mort est très faible, ce qui augmente considérablement l'exactitude des mesures. Ceci permet la détection d'un grand nombre de particules, limité par la saturation des circuits électroniques associés à 20 000 coups/sec. environ au lieu de 5 000 coups/sec. pour le compteur Geiger. Cependant, le coefficient d'amplification est nettement inférieur à celui d'un compteur Geiger et on est obligé d'adjoindre un amplificateur rigoureusement linéaire.

La tension d'alimentation du compteur proportionnel a une grande importance. Elle doit évidemment se trouver dans la zone où la proportionnalité est respectée, mais il faut aussi qu'elle soit soigneusement stabilisée afin de réduire les variations du facteur de multiplication.

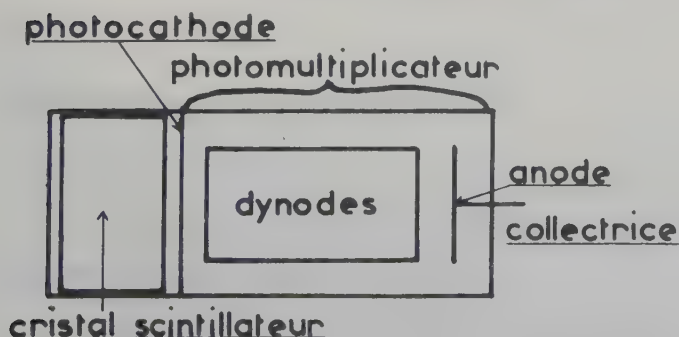
Le gaz de remplissage doit avoir un bon rendement d'absorption des photons X et un facteur de multiplication élevé. On utilise l'argon pour les éléments légers et le xénon pour les autres éléments. L'addition d'une faible quantité (2 à 10 %) de vapeurs organiques (par exemple le méthane) améliore la décharge par avalanche, permettant de stabiliser le facteur de multiplication.

L'interaction des photons X avec les molécules gazeuses peut produire l'ionisation des couches profondes, entraînant l'émission du rayonnement X du gaz de remplissage. Or, les éléments sont transparents à leur propre rayonnement X, du fait de la brusque diminution de leur coefficient d'absorption juste avant la longueur d'onde d'émission. Il s'ensuit que l'énergie nécessaire pour cette ionisation, par exemple E_K pour la couche K, ne sera pas détectée. Un rayonnement X incident d'énergie E produira alors dans le compteur deux pics : l'un correspondant à l'énergie E normalement détectée, l'autre à l'énergie $E - E_K$. Ce dernier pic est appelé pic de fuite du compteur. Ce phénomène, important pour le krypton par exemple, nuit à l'analyse car il entraîne une diminution de la hauteur du pic d'énergie E . Il n'est exploité que dans certains cas particuliers pour lesquels le pic de fuite est mieux isolé que le pic correspondant à l'énergie E .

Compteur proportionnel à flux gazeux -

A la différence du compteur à scintillation, les performances du compteur proportionnel sont particulièrement intéressantes pour la détection des RX mous. Afin d'augmenter la sensibilité de ces compteurs, on est conduit à diminuer au maximum l'épaisseur de la fenêtre du compteur. Dans ces conditions, l'étanchéité de la fenêtre n'est plus possible et on renouvelle continuellement le gaz de remplissage. De ce fait, le compteur à flux gazeux a une durée de vie illimitée.

2,5,3 - Compteur à scintillation



Dans un cristal scintillateur, l'énergie cédée par un photon X incident est partiellement restituée par l'émission d'un rayonnement lumineux. L'association d'un photomultiplicateur permet de transformer les scintillations en impulsions électriques (Fig. 11).

Fig. 11 - Compteur à scintillation

Avec un cristal d'iodure de sodium activé au thallium (le plus utilisé en fluorescence X), le nombre de scintillations est proportionnel à l'énergie du photon X incident. Il en sera de même pour l'amplitude de l'impulsion électrique délivrée par le photomultiplicateur.

Le rendement quantique de l'iodure de sodium est excellent dans le domaine de longueurs d'onde des RX ; mais ce cristal est très hygroscopique et doit être protégé par une fenêtre de beryllium, ce qui rend impossible la détection des RX mous ($\lambda > 4 \text{ \AA}$).

Les compteurs à scintillation ont un bruit de fond plus important que les compteurs à atmosphère gazeuse. De même, leur pouvoir de résolution est moins bon que celui des compteurs proportionnels.

2,6 - Chemin optique

Dans l'analyse des éléments de numéro atomique supérieur à 22, l'absorption par l'air du faisceau de rayons X reste faible. Cependant, une variation de la densité de l'air, causée par une variation de la pression atmosphérique ou de la température, a une importance non négligeable. [32] Pour l'analyse des éléments légers, l'absorption par l'air est trop importante. On est obligé de travailler, soit en atmosphère d'hélium ou d'hydrogène, soit sous vide (solution la plus courante). Dans ce dernier cas, il importe de ne commencer le comptage que lorsque le vide s'est stabilisé [33] .

3 - ANALYSE QUANTITATIVE PAR SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X

3.1 - Relation entre l'intensité du rayonnement de fluorescence X et la fraction massique de l'élément à doser

Les calculs reliant l'intensité du rayonnement de fluorescence X à la fraction massique de l'élément à doser, ont été souvent développés [4] , [5] , [34] à [37]. Leur connaissance est indispensable bien que leur exploitation se révèle délicate.

Soit un échantillon homogène, parfaitement plan, composé de n éléments, et irradié par un rayonnement X primaire parallèle, monochromatique de longueur d'onde λ , faisant un angle ϕ avec la surface de l'échantillon. L'élément à doser, caractérisé par l'indice 1, émet un rayonnement de fluorescence X. L'analyse est faite à partir d'un rayonnement de longueur d'onde λ_1 correspondant à la transition d'une couche notée Z à une couche notée Y. Le collimateur d'entrée dans le spectromètre isole les rayons de fluorescence X faisant un angle ψ avec l'échantillon, permettant l'observation d'une surface S de l'échantillon (limitée à quelques cm^2) Fig. 12.

Pour calculer l'intensité du rayonnement de fluorescence de longueur d'onde λ_1 , on déterminera d'abord la contribution d'une épaisseur élémentaire dx située à une distance x de la surface de l'échantillon, puis on intégrera en fonction de x .

On appelle :

C_i la fraction massique de l'élément i dans l'échantillon analysé

$$\sum_i C_i = 1$$

Afin de simplifier l'écriture, on définit une fraction massique globale C_M de la matrice par la relation :

$$C_M = \sum_{i \neq 1} C_i$$

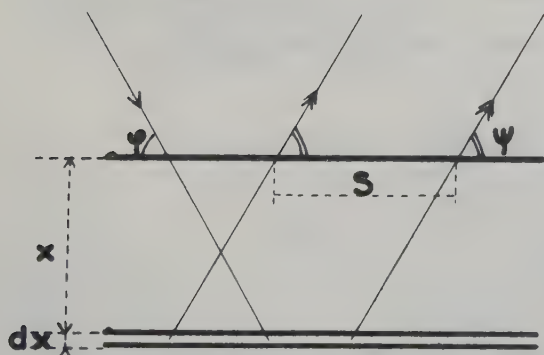


Fig. 12

$\mu(\lambda)$ le coefficient massique d'absorption de l'échantillon pour la longueur d'onde λ

μ_{λ}^i le coefficient massique d'absorption de l'élément i pour la longueur d'onde λ

$$\mu(\lambda) = \sum_i C_i \mu_{\lambda}^i$$

On définit un coefficient massique d'absorption $\mu_{(\lambda)}^M$ de la matrice pour la longueur d'onde λ par la relation :

$$\mu_{(\lambda)}^M = \sum_{i \neq 1} C_i \mu_{(\lambda)}^i$$

De même, pour la longueur d'onde λ_1 , on a les coefficients d'absorption

$\mu_{(\lambda_1)}$ pour l'échantillon

$\mu_{(\lambda_1)}^i$ pour l'élément i

$$\mu_{(\lambda_1)} = \sum_i C_i \mu_{(\lambda_1)}^i$$

$\mu_{(\lambda_1)}^M$ pour la matrice, défini par la relation $\mu_{(\lambda_1)}^M = \sum_{i \neq 1} C_i \mu_{(\lambda_1)}^i$

ρ la masse spécifique de l'échantillon

A_1 la masse atomique de l'élément 1 analysé

τ_p le coefficient atomique d'absorption photoélectrique relatif à la couche Y

ω_p le rendement de fluorescence de la couche Y

$\mathcal{P}$ la probabilité de la transition $Z \rightarrow Y$

Soit $I_0(\lambda)$ l'intensité du rayonnement X incident, irradiant la surface de l'échantillon (nombre de photons arrivant par seconde sur la surface S). Pour atteindre l'épaisseur élémentaire dx située à la profondeur x , le rayonnement X incident parcourt la distance $\frac{x}{\sin \phi}$. Son intensité $I_1(\lambda)$ à la profondeur x sera :

$$I_1(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left[- \mu_{(\lambda)} \frac{\rho x}{\sin \phi} \right]$$

Les atomes de l'épaisseur élémentaire, irradiés par le rayonnement X incident, sont contenus dans le cylindre de surface de base S et de hauteur $\frac{dx}{\sin \phi}$.

Dans le cylindre, le nombre d'atomes de l'élément 1 sera :

$$S \frac{dx}{\sin \phi} \cdot \rho \cdot \frac{C_1}{A_1} \cdot N_A$$

N_A étant le nombre d'Avogadro

Dans le cylindre, le nombre d'atomes de l'élément 1 émettant un photon X de longueur d'onde λ_1 après ionisation de la couche Y, c'est-à-dire l'intensité du rayonnement de fluorescence X de longueur d'onde λ_1 , émise par l'épaisseur élémentaire dx sera :

$$d I_1(\lambda_1) = S \frac{dx}{\sin \phi} \cdot \rho \cdot \frac{C_1}{A_1} \cdot N_A \cdot \tau_p \cdot \omega_p \cdot \mathcal{P} \cdot I_0(\lambda) \exp \left[- \mu_{(\lambda)} \frac{\rho x}{\sin \phi} \right]$$

Soit Ω la fraction des photons de fluorescence X émise dans la direction ψ .
L'intensité du rayonnement de fluorescence X de longueur d'onde λ_1 émis dans la direction ψ sera donc :

$$d I_2(\lambda_1) = \Omega d I_1(\lambda_1)$$

$$\text{Posons } \alpha = \frac{\Omega S N_A}{\sin \phi}$$

$$K_{(\lambda, \lambda_1)} = \tau_P \omega_P \mathcal{P}$$

il vient

$$d I_2(\lambda_1) = \frac{c_1}{A_1} \rho \alpha K_{(\lambda, \lambda_1)} I_0(\lambda) \left\{ \exp \left[- \frac{\mu(\lambda)}{\sin \phi} \rho x \right] \right\} dx$$

Pour sortir de l'échantillon, le rayonnement de fluorescence X parcourt la distance $\frac{x}{\sin \psi}$. L'intensité à la surface de l'échantillon du rayonnement de fluorescence X de longueur d'onde λ_1 sera donc :

$$d I_3(\lambda_1) = \frac{c_1}{A_1} \rho \alpha K_{(\lambda, \lambda_1)} I_0(\lambda) \left\{ \exp \left[- \left(\frac{\mu(\lambda)}{\sin \phi} + \frac{\mu(\lambda_1)}{\sin \psi} \right) \rho x \right] \right\} dx$$

Si on tient compte de toutes les épaisseurs élémentaires depuis la surface de l'échantillon jusqu'à la profondeur d , l'intensité du rayonnement de fluorescence X de longueur d'onde λ_1 entrant dans le spectromètre est :

$$I_{(\lambda, \lambda_1)}^d = \int_0^d d I_3(\lambda_1)$$

soit :

$$I_{(\lambda, \lambda_1)}^d = \frac{c_1}{A_1} \frac{\alpha K_{(\lambda, \lambda_1)} I_0(\lambda)}{\frac{\mu(\lambda)}{\sin \phi} + \frac{\mu(\lambda_1)}{\sin \psi}} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu(\lambda)}{\sin \phi} + \frac{\mu(\lambda_1)}{\sin \psi} \right) \rho d \right] \right\} \quad (1)$$

Lorsque d tend vers l'infini, il vient

$$I_{(\lambda, \lambda_1)}^\infty = \frac{c_1}{A_1} \frac{\alpha K_{(\lambda, \lambda_1)} I_0(\lambda)}{\frac{\mu(\lambda)}{\sin \phi} + \frac{\mu(\lambda_1)}{\sin \psi}} \quad (2)$$

En fait, à partir d'une certaine profondeur, l'intensité du rayonnement de fluorescence X diffère peu de $I_{(\lambda, \lambda_1)}^\infty$. On définit une profondeur maximale D atteinte par le rayonnement par la relation :

$$I_{(\lambda, \lambda_1)}^D = 0,999 I_{(\lambda, \lambda_1)}^\infty$$

Il s'ensuit que

$$\frac{I_{(\lambda, \lambda_1)}^\infty - I_{(\lambda, \lambda_1)}^D}{I_{(\lambda, \lambda_1)}^\infty} = 10^{-3}$$

Soit encore

$$\exp \left[- \left(\frac{\mu(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda_1)}{\sin \psi} \rho D \right) \right] = 10^{-3}$$

Donc

$$D = \frac{6,91}{\rho \left(\frac{\mu(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda_1)}{\sin \psi} \right)} \quad (3)$$

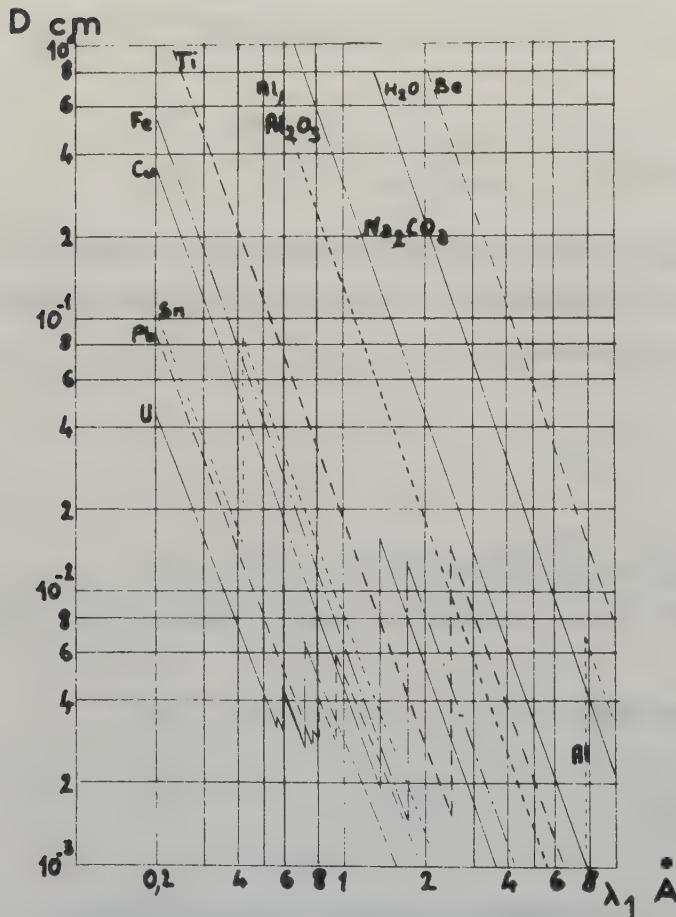


Fig. 13 - Profondeur maximale D atteinte par le rayonnement d'après K. TOGEL [42]

La profondeur maximale atteinte par le rayonnement varie beaucoup avec les numéros atomiques des éléments de l'échantillon et la longueur d'onde du rayonnement de fluorescence X (Fig. 13).

Dans la plupart des cas, elle est très inférieure au millimètre. Ceci pose un problème d'homogénéité de l'échantillon car l'analyse est le plus souvent superficielle.

Dans ce qui précède, on a supposé que le rayonnement X primaire était monochromatique. Or, le spectre de rayons X primaires se compose d'un rayonnement continu et des différentes raies caractéristiques de l'élément qui constitue l'anticathode du tube producteur. Si λ'_1 est la longueur d'onde de la discontinuité d'absorption de la couche Y pour l'élément 1, et λ_m la longueur d'onde

de minimale du rayonnement X excitateur, l'intensité du rayonnement de fluorescence X de longueur d'onde λ_1 est donnée par la formule :

$$I_{(\lambda_m, \lambda'_1, \lambda_1)}^d = \int_{\lambda_m}^{\lambda'_1} I_{(\lambda, \lambda_1)}^d d\lambda$$

soit

$$I(\lambda_m^d, \lambda_1, \lambda_1) = \frac{c \cdot c_1}{A_1} \int_{\lambda_m}^{\lambda_1} \frac{K(\lambda, \lambda_1) I_0(\lambda)}{\frac{\mu(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda_1)}{\sin \psi}} \{ 1 - \exp [- (\frac{\mu(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda_1)}{\sin \psi}) \rho d] \} d\lambda \quad (4)$$

Malheureusement, les facteurs $K(\lambda, \lambda_1)$ et $I_0(\lambda)$ sont mal connus, ce qui rend l'intégration difficile sinon impossible, et donc, limite l'emploi de la formule (4) dans la pratique. En vue d'utiliser la formule (1), Sherman [34] a proposé de définir une longueur d'onde "effective" dont l'action serait identique à celle du spectre primaire, mais l'évaluation de cette longueur d'onde effective est délicate et son utilisation a suscité des critiques [38] .

L'importance du fond continu pour l'excitation du rayonnement de fluorescence X est confirmée par les travaux de Müller [23] , ainsi que Grothe et Krause [38] . Partant des travaux de Müller, Bäckérud [39] propose une intégration graphique pour déterminer l'intensité du rayonnement de fluorescence X. Le rayonnement X primaire, dont l'intensité est déduite du spectre diffusé par du sucre en poudre, est, pour cela, divisé en fractions telles que $\Delta\lambda = 0,02 \text{ \AA}$.

3,2 - Courbes d'étalonnage [17] [37]

Dans l'analyse quantitative par fluorescence X, les courbes d'étalonnage sont la représentation graphique de la variation de l'intensité du rayonnement de fluorescence X en fonction de la fraction massique de l'élément à doser. Les calculs précédents permettent de prévoir l'allure de ces courbes.

Nous supposons, afin de simplifier les calculs, que le rayonnement X primaire est monochromatique, que l'échantillon a une épaisseur infinie et que les angles ϕ et ψ sont égaux. Les différents échantillons étant analysés de la même façon, l'intensité du rayonnement de fluorescence X peut s'écrire, en transposant la formule (2)

$$I = \frac{c^{te} C_1}{\mu(\lambda) + \mu(\lambda_1)}$$

Or

$$\begin{aligned} \mu(\lambda) &= C_1 \mu(\lambda)^I + C_M \mu(\lambda)^M \\ \mu(\lambda_1) &= C_1 \mu(\lambda_1)^I + C_M \mu(\lambda_1)^M \end{aligned}$$

Donc

$$I = \frac{c^{te} C_1}{C_1 (\mu(\lambda)^I + \mu(\lambda_1)^I) + C_M (\mu(\lambda)^M + \mu(\lambda_1)^M)} \quad (5)$$

soit, puisque $C_M = 1 - C_1$

$$I = \frac{c^{te} C_1}{(\mu(\lambda)^M + \mu(\lambda_1)^M) + [(\mu(\lambda)^I + \mu(\lambda_1)^I) - (\mu(\lambda)^M + \mu(\lambda_1)^M)] C_1} \quad (6)$$

La relation entre l'intensité du rayonnement de fluorescence X et la fraction massique de l'élément à doser n'est donc pas linéaire.

Une simplification importante se produit dans le cas des faibles teneurs. En effet, sauf exception remarquable, le terme $|M_{(\lambda)}^1 + M_{(\lambda_1)}^1 - (M_{(\lambda)}^M + M_{(\lambda_1)}^M)| C_1$ devient négligeable devant $M_{(\lambda)}^M + M_{(\lambda_1)}^M$ et la relation (6) s'écrit :

$$I \approx \frac{c^{te} C_1}{M_{(\lambda)}^M + M_{(\lambda_1)}^M} \quad (7)$$

Nous devons donc nous attendre, dans le présent travail à trouver des droites d'étalonnage.

Si on compare cette intensité avec celle de l'élément 1 pur, soit I_p telle que $I_p = \frac{c^{te}}{\mu_{(\lambda)}^1 + \mu_{(\lambda_1)}^1}$, il vient

$$\frac{I}{I_p} = C_1 \left[\frac{\mu_{(\lambda)}^M + \mu_{(\lambda_1)}^M}{\mu_{(\lambda)}^1 + \mu_{(\lambda_1)}^1} + \left(1 - \frac{\mu_{(\lambda)}^M + \mu_{(\lambda_1)}^M}{\mu_{(\lambda)}^1 + \mu_{(\lambda_1)}^1} \right) C_1 \right]$$

d'où en posant

$$K = \frac{\mu_{(\lambda)}^M + \mu_{(\lambda_1)}^M}{\mu_{(\lambda)}^1 + \mu_{(\lambda_1)}^1}$$

$$\frac{I}{I_p} = \frac{C_1}{K + (1-K) C_1} \quad (8)$$

Les courbes représentatives de la relation (8) sont des arcs d'hyperboles, sauf dans le cas exceptionnel où $K = 1$ (Fig. 14).

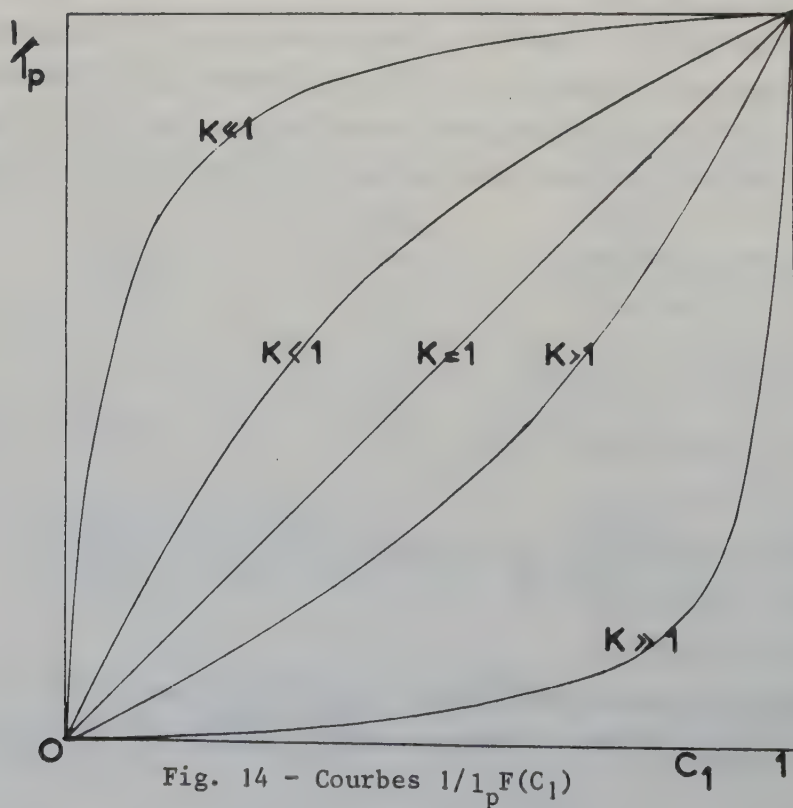


Fig. 14 - Courbes $I/I_p F(C_1)$

Lorsque C_1 tend vers zéro, la pente de la tangente à la courbe tend vers $1/K$; lorsque C_1 tend vers 1, la pente de la tangente tend vers K . Au voisinage de $C_1 = 0$ ou de $C_1 = 1$, on pourra confondre la courbe avec la tangente avec d'autant plus d'exactitude que K sera plus différent de 1.

On remarque aussi que lorsque K est très différent de 1, le domaine de fraction massique permettant une analyse précise est limité. Ainsi, pour $K \ll 1$, $1/l_p$ varie beaucoup aux faibles fractions massiques, mais très peu ensuite.

3,3 - Effets inter éléments (ou effets de matrice) |40| |41|

Les calculs qui ont été développés tiennent compte de l'absorption du rayonnement X par l'échantillon. Pour simplifier l'écriture, on a considéré globalement l'absorption de la matrice. Cependant, la matrice est constituée de plusieurs éléments dont certains peuvent absorber très fortement le rayonnement de fluorescence X de l'élément à doser. Il est évident que toute variation de la fraction massique des éléments très absorbants aura des répercussions sur l'intensité du rayonnement de fluorescence X analysé.

Une autre action des éléments de la matrice est aussi prévisible. En effet, les éléments irradiés par le rayonnement X primaire émettront leurs rayonnements de fluorescence X , si les conditions d'énergie sont satisfaites. Ce rayonnement peut à son tour, exciter la fluorescence X d'autres éléments. Ainsi, lorsque la matrice contiendra des éléments dont le numéro atomique est supérieur à celui de l'élément à doser, l'intensité du rayonnement de fluorescence X de ce dernier augmentera, et ce, d'autant plus que les numéros atomiques des éléments perturbateurs seront proches de celui de l'élément étudié.

Ces interactions des éléments de l'échantillon bien que facilement prévisibles, sont difficiles à évaluer. Sherman |34| a fait un calcul très complet dans le cas d'un échantillon composé de 3 éléments, mais, en général, les échantillons sont plus complexes.

4 - PROBLEMES POSES PAR L'ECHANTILLON A ANALYSER

4,1 - Effet de surface |42| |43|

L'influence d'irrégularités superficielles d'un échantillon massif et homogène sur l'intensité du rayonnement de fluorescence X , dépend de la profondeur maximale D atteinte par le rayonnement.

La présence d'irrégularités superficielles, par exemples, de rayures, entraîne un effet d'ombre qui limite la quantité de matière fluorescente (Fig. 15).

De plus, des irrégularités importantes éloignent la surface moyenne de l'échantillon de sa position normale dans le porte échantillon.

L'effet des irrégularités superficielles est atténué en faisant tourner l'échantillon au cours de la mesure. Cependant, pour des analyses précises, un polissage de l'échantillon peut s'avérer nécessaire. Jenkins et Hurley [43] ont trouvé que la profondeur maximale $\Delta_{\max}$, à partir de laquelle les irrégularités superficielles entraînent une diminution sensible de l'intensité mesurée, était reliée à la profondeur maximale D atteinte par le rayonnement par la formule expérimentale :

$$\Delta_{\max} = K D^{\frac{1}{3}}$$

K étant une constante dépendant de l'appareil utilisé.

Il faut aussi faire attention à la présence de couches minces, par exemple, d'oxydes, qui atténuent le rayonnement X, et donc, peuvent fausser les mesures, plus particulièrement dans le cas des éléments légers.

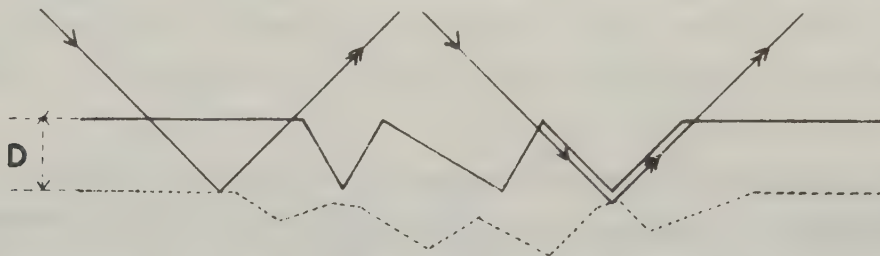


Fig. 15

4,2 - Echantillons pulvérulents

L'analyse quantitative des échantillons pulvérulents est délicate. En effet, dans la majorité des cas, d'une part la taille des grains varie pour un même échantillon, d'autre part la concentration de l'élément analysé n'est pas la même dans tous les grains.

Différents auteurs ont étudié les problèmes posés par les poudres, notamment Berntein, Claisse et C. Samson [44] à [46]. Les deux derniers auteurs proposent une théorie permettant de prévoir, par le calcul, l'intensité du rayonnement de fluorescence.

Ces travaux montrent que l'intensité du rayonnement de fluorescence X n'est constante que lorsque la taille des grains est soit grande, soit petite devant la profondeur limite atteinte par le rayonnement. Pour les granulométries intermédiaires, apparaît une zone de transition dans laquelle l'intensité du rayonnement de fluorescence X varie fortement.

Si tous les grains ont la même composition, une diminution de la granulométrie entraînera une augmentation de l'intensité du rayonnement de fluorescence X. La diminution des vides intergranulaires qui en résulte permet d'irradier une plus grande quantité de matière.

Par contre, si l'échantillon est un mélange de grains contenant l'élément analysé et de grains ne le contenant pas, une diminution de la granulométrie n'entraînera une augmentation de l'intensité du rayonnement de fluorescence X que lorsque les grains contenant l'élément à doser absorbent plus le rayonnement X que les grains ne le contenant pas. Une diminution de l'intensité se produit dans le cas contraire.

Ces phénomènes, particulièrement nets si on utilise un rayonnement X primaire monochromatique, sont atténués avec un rayonnement polychromatique. A chaque longueur d'onde correspond une profondeur limite atteinte par le rayonnement et donc une zone de transition. L'emploi d'un rayonnement X primaire polychromatique juxtaposera les différentes zones de transition, limitant l'importance de chacune.

Ainsi, un contrôle soigné de la granulométrie de la poudre analysée est indispensable. Il importe que cette granulométrie soit telle qu'on se trouve en dehors de la zone de transition et ne varie pas trop pour un même échantillon. Notons aussi qu'un broyage en vue de sortir de la zone de transition n'est positif que si la limite inférieure de la zone de transition est matériellement accessible, ce qui n'est pas toujours le cas, surtout pour les éléments légers (0,1 micron pour le dosage d'aluminium dans une matrice de silice [46]).

Au cours de ses travaux sur les poudres, Claisse a remarqué un phénomène qu'il appelle "effet minéralogique". Cet effet minéralogique est lié à la nature du composé chimique de l'élément analysé. Le composé chimique, et donc l'environnement atomique qui en résulte, imposent la distance entre les atomes de l'élément à doser appartenant à des molécules différentes. Ceci explique les variations de l'intensité du rayonnement de fluorescence X constatées pour des échantillons ayant la même fraction massique de l'élément à doser, mais avec des composés chimiques différents.

L'effet minéralogique est, on le voit, sans rapport avec l'effet dû à l'influence de la liaison chimique sur les niveaux d'énergie de l'atome de l'élément analysé. Ce dernier effet n'est d'ailleurs notable que pour les éléments légers alors que l'effet minéralogique se produit aussi avec des éléments lourds comme le strontium [46]. L'effet minéralogique disparaît lorsque la granulométrie est au-dessous de la limite inférieure de la zone de transition.

Afin d'améliorer la reproductibilité des mesures, les échantillons pulvérulents sont souvent comprimés avant d'être analysés. Cette compression a le même effet qu'un broyage et l'intensité du rayonnement de fluorescence X tend vers une limite pour les fortes pressions, qui peuvent dépasser une tonne par centimètre carré [42].

4,3 - Effets interéléments

Dans la plupart des échantillons analysés, la fraction massique des éléments perturbateurs n'est pas constante. Il s'ensuit que les courbes d'étalonnage tracées à partir d'une matrice donnée ne peuvent être utilisées sans précaution. De nombreuses

méthodes sont employées pour atténuer ces effets interéléments. Nous citerons les plus générales [47] :

4,3,1 - Analyse de films minces

Dans les films minces, le rayonnement de fluorescence X n'est pratiquement pas absorbé par la matière. L'effet interélément est donc négligeable.

Si l'épaisseur d du film est faible, la relation (1) du chapitre précédent se simplifie puisque

$$1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda_1)}{\sin \psi} \right) \rho d \right] \approx \left(\frac{\mu(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda_1)}{\sin \psi} \right) \rho d$$

il vient :

$$I_{(\lambda, \lambda_1)}^d = \frac{c_1}{A_1} \alpha K_{(\lambda, \lambda_1)} I_{0(\lambda)} \rho d \quad (8)$$

L'intensité du rayonnement de fluorescence X est proportionnelle à la fraction massique de l'élément analysé ainsi qu'à l'épaisseur du film. On peut donc, soit faire une analyse quantitative en fixant l'épaisseur du film, soit mesurer l'épaisseur lorsque la composition des échantillons est constante.

Cette technique est utilisée, en particulier, pour l'étude de dépôts métalliques. La précision des mesures est cependant limitée par la faible quantité de matière analysée.

4,3,2 - Utilisation d'un étalon interne [48]

Dans cette méthode, on ajoute à l'échantillon une quantité constante d'un élément étalon dont une des raies d'émission X est aussi proche que possible de celle utilisée pour l'analyse de l'élément à doser. Si la matrice est telle qu'aucune discontinuité d'absorption ou raie d'émission X d'un de ses éléments ne se trouve entre les raies de l'étalon et de l'élément à doser, son action sur le rayonnement de fluorescence X de ces deux éléments est sensiblement la même. La courbe d'étalonnage sera tracée à partir du rapport de l'intensité du rayonnement de fluorescence X de l'élément à doser à celle de l'étalon interne.

4,3,3 - Dilution de l'échantillon

Les effets interéléments peuvent être atténués en diluant l'échantillon. Considérons l'équation (5) du chapitre précédent :

$$I = \frac{c^{\text{te}} c_1}{\left(\frac{\mu^I(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu^I(\lambda_1)}{\sin \psi} \right) c_1 + \left(\frac{\mu^M(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu^M(\lambda_1)}{\sin \psi} \right) c_m}$$

l'élément I étant dosé dans la matrice M.

Si on ajoute un diluant D dont les coefficients massiques d'absorption sont respectivement $\mu_{(\lambda)}^D$ pour le rayonnement X primaire, et $\mu_{(\lambda_1)}^D$ pour le rayonnement de fluorescence X de l'élément analysé, les fractions massiques deviendront :

C'_1 pour l'élément à doser,

C'_M pour la matrice de l'échantillon avant dilution

C'_D pour le diluant

$$C'_1 + C'_M + C'_D = 1$$

L'intensité I' du rayonnement de fluorescence X s'écrira :

$$I' = \frac{c^{te} \epsilon_1}{(\mu_{(\lambda)}^I + \mu_{(\lambda_1)}^I) \epsilon_1 + (\mu_{(\lambda)}^M + \mu_{(\lambda_1)}^M) \epsilon_M + (\mu_{(\lambda)}^D + \mu_{(\lambda_1)}^D) \epsilon_D}$$

Le but de la dilution est de rendre négligeables devant $(\mu_{(\lambda)}^D + \mu_{(\lambda_1)}^D) \epsilon_D$, les termes $(\mu_{(\lambda)}^I + \mu_{(\lambda_1)}^I) \epsilon_1$ et $(\mu_{(\lambda)}^M + \mu_{(\lambda_1)}^M) \epsilon_M$.

On pourra alors écrire :

$$I' = \frac{c^{te} \epsilon_1}{(\mu_{(\lambda)}^D + \mu_{(\lambda_1)}^D) \epsilon_D}$$

Ceci peut s'obtenir :

- soit en diluant beaucoup ($C_D \rightarrow 1$), mais il ne faut pas que C'_1 devienne trop faible, afin que l'analyse reste sensible,
- soit en ajoutant au diluant, un alourdissant, sel d'un élément de masse atomique élevée dont la forte absorption du rayonnement X nivellera les effets interéléments, sans trop diminuer la concentration de l'élément analysé.

La dilution de l'échantillon se fait le plus souvent par mise en solution ou par formation d'une solide vitrifié, par exemple avec du tétraborate de sodium.

Il faut noter qu'à côté de la diminution des effets de matrice, la mise en solution et la formation d'un solide vitrifié présentent d'autres avantages. Elles permettent, en effet :

- une parfaite homogénéisation de l'échantillon,
- la disparition des problèmes posés par les échantillons pulvérulents, puisque la structure de l'échantillon est détruite,
- une addition aisée d'un étalon interne.

4,3,4 - Correction par le calcul de l'intensité du rayonnement de fluorescence X

Les travaux de Sherman [34] sont à l'origine d'équations permettant de corriger l'intensité du rayonnement de fluorescence X de l'élément analysé en fonction des éléments perturbateurs de la matrice. La plupart du temps, ces équations ont été déterminées pour les aciers fortement alliés, les coefficients étant calculés à partir d'étalons.

Marti [49] propose l'équation :

$$l'_1 = a c_1 + u_1 = l_1 \left(\sum_{i \neq 1} \alpha_i c_i \right)$$

où l_1 est l'intensité mesurée

l'_1 est l'intensité corrigée

a la pente de la droite d'étalonnage corrigée

u_1 le bruit de fond de la droite d'étalonnage corrigée

α_i un coefficient traduisant l'influence de l'élément i

c_i la fraction massique de l'élément i .

Lucas Tooth, Price et Pyne [50] à [52] proposent l'équation

$$c_1 = \alpha_1 + l_1 (k_0 + \sum_{i \neq 1} K_i l_i)$$

l_i étant l'intensité du rayonnement de fluorescence de l'élément i ,

α_1 , k_0 , k_i étant des constantes.

4,4 - Préparation des échantillons

La recherche d'une solution aux problèmes précédemment posés, impose souvent une préparation des échantillons. Cependant, le vaste champ d'application de la spectrométrie de fluorescence X ainsi que le grand nombre de problèmes posés, ne permettent pas de standardiser les préparations, chaque échantillon étant un cas particulier. Les articles très complets de Bertin et Longobucco [53], [54] renseigneront l'utilisateur ; de même, on pourra consulter avec profit les articles bibliographiques [55] à [61].

C H A P I T R E 2

ETUDE STATISTIQUE DES GRANDEURS DETERMINABLES ET DES RESULTATS OBTENUS

—

En raison du caractère aléatoire de l'émission des photons X, la spectrométrie de fluorescence X est entachée d'une erreur inévitable, appelée erreur statistique de comptage.

L'appareillage aussi introduit des erreurs non négligeables. Malheureusement, le spectromètre dont nous disposons est sujet à des dérives importantes qui rendent impossible l'évaluation de ces erreurs. Ceci nous a obligé à utiliser une méthode d'analyse plus complexe qui élimine les erreurs d'appareillage.

Enfin, la réalisation et l'emploi d'étalons entraîne une imprécision dans le tracé des droites d'étalonnage.

Nous développons dans le présent chapitre les formules permettant de calculer les erreurs statistiques de comptage. L'erreur sur les droites d'étalonnage est déterminée par le biais des formules classiques de l'analyse statistique.

1 - STATISTIQUE DE COMPTAGE

1,1 - Caractère aléatoire de l'émission de photons X |4||63||64|

Comme la désintégration des atomes d'une substance radioactive, l'émission des photons X est un phénomène aléatoire. Si on considère tous les atomes (de l'échantillon) susceptibles d'émettre le rayonnement analysé, ces atomes émettront N_1, N_2, N_n photons X pendant des intervalles de temps Δt successifs et égaux (les valeurs N_1, N_2, N_n étant égales ou différentes).

Divisons maintenant Δt en A intervalles élémentaires tels que pendant le temps $\Delta t/A$, la probabilité d'émission simultanée d'un photon X par deux atomes différents soit négligeable.

L'intervalle élémentaire peut être considéré comme une épreuve, au sens statistique du mot, pendant laquelle se produit, soit l'émission d'un photon X avec une probabilité p (événement désiré), soit la non émission avec la probabilité 1-p (événement contraire). La probabilité d'émission p est très petite et, du fait du phénomène, indépendante du temps, si les conditions d'excitation restent constantes. Sa valeur réelle s'obtiendrait en collectionnant les résultats donnés par une infinité d'inter-

valles élémentaires $\Delta t/A$. Cependant A est toujours très grand et on sait, d'après la loi des grands nombres, que la fréquence relative d'un événement tend vers la probabilité de cet événement lorsque le nombre d'épreuves augmente. Or pendant l'intervalle de temps Δt , on répète A fois l'épreuve, le nombre N_i de photons émis permettra donc d'estimer p par l'approximation :

$$p \approx \frac{N_i}{A}$$

Si on connaît plusieurs valeurs de N_i , leur moyenne $\bar{N} = \frac{1}{n} \sum N_i$ donne une meilleure approximation :

$$p \approx \frac{\bar{N}}{A} \quad (1)$$

Lorsqu'on répète l'épreuve, l'ordre d'émission n'est pas fixé, puisque les atomes sont indiscernables. Le nombre d'événement désirés que donne la répétition de l'épreuve suit donc une loi de distribution binomiale. Ainsi, la probabilité $P(N)$ d'obtenir N photons X pendant l'intervalle de temps Δt est donné par la formule

$$P_{(N)} = \frac{A(A-1) \dots (A-N+1)}{N!} p^N (1-p)^{A-N} \quad (2)$$

soit d'après (1)

$$P_{(N)} = \frac{A(A-1) \dots (A-N+1)}{N!} \left(\frac{\bar{N}}{A}\right)^N \left(1 - \frac{\bar{N}}{A}\right)^{A-N} \quad (3)$$

p étant toujours petit, N sera faible devant A , ce qui justifie les approximations suivantes :

$$\begin{aligned} A(A-1) \dots (A-N+1) &\approx A^N \\ \left(1 - \frac{\bar{N}}{A}\right)^{A-N} &\approx e^{-\frac{\bar{N}}{A} (A-N)} \approx e^{-\bar{N}} \end{aligned}$$

L'équation (3) s'écrit alors :

$$P_{(N)} = \frac{A^N}{N!} \left(\frac{\bar{N}}{A}\right)^N e^{-\bar{N}}$$

soit :

$$P_{(N)} = \frac{\bar{N}^N}{N!} e^{-\bar{N}} \quad (4)$$

On reconnaît la formule de la distribution suivant une loi de Poisson de moyenne $\bar{N}$ et d'écart type (ou écart quadratique moyen) $\sigma_{(N)} = \sqrt{\bar{N}}$

Lorsque N devient grand, $P_{(N)}$ est donné par la formule de Gauss

$$P_{(N)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}} e^{-\frac{(N-\bar{N})^2}{2\bar{N}}} \quad (5)$$

En effet si N est grand, nous pouvons utiliser la formule de Stirling

$$N! = N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}$$

L'équation (4) s'écrit alors :

$$P_{(N)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \left(\frac{\bar{N}}{N}\right)^N e^{(N-\bar{N})}$$

soit

$$P_{(N)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \left(1 + \frac{\bar{N}-N}{N}\right)^N e^{(N-\bar{N})}$$

d'où l'on tire :

$$\text{Log } P_{(N)} = -\frac{1}{2} \text{Log } 2\pi N + N \text{Log} \left(1 + \frac{\bar{N}-N}{N}\right) + N - \bar{N}$$

N est voisin de $\bar{N}$ donc $\frac{\bar{N}-N}{N} \ll 1$; on peut ainsi faire un développement limité de $\text{Log} \left(1 + \frac{\bar{N}-N}{N}\right)$ en ne gardant que les deux premiers termes

$$\text{Log} \left(1 + \frac{\bar{N}-N}{N}\right) \approx \frac{\bar{N}-N}{N} - \frac{(\bar{N}-N)^2}{2N^2}$$

Il vient :

$$\text{Log } P_{(N)} = -\frac{1}{2} \text{Log } 2\pi N - \frac{(\bar{N}-N)^2}{2N}$$

$$P_{(N)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} e^{-\frac{(\bar{N}-N)^2}{2N}}$$

En confondant N et $\bar{N}$ on arrive bien à la formule cherchée

$$P_{(N)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}} e^{-\frac{(N-\bar{N})^2}{2\bar{N}}}$$

Ainsi, lorsque N est grand, nous pouvons assimiler la loi de Poisson à une loi de Gauss particulière de moyenne $\bar{N}$ et d'écart type $\sigma = \sqrt{\bar{N}}$

Plusieurs auteurs ont vérifié que les formules précédemment écrites s'appliquent effectivement à l'émission par fluorescence X. Liebhafsky, Pfeiffer et Zemany [65] trouvent que l'emploi de la formule de Gauss est satisfaisant lorsque N est voisin de 1 000 coups. Stanley [66] montre que la loi de Gauss est pratiquement suivie pour 64 000 et 256 000 coups avec des taux de comptage différents.

1,2 - Erreur statistique de comptage [4] [67] [68]

Nous venons de démontrer que l'émission des photons X est un phénomène aléatoire obéissant à la loi de Poisson. Quand le nombre de photons est important, cette loi de Poisson est assimilable à une loi de Gauss (encore appelée loi normale) pour laquelle la variance est égale à la moyenne. Ce résultat est d'une grande importance car l'erreur inévitable qui entache le comptage des photons X, définie comme "l'erreur statistique de comptage", peut alors être liée à la mesure faite par des considérations théoriques.

En effet, nous savons que pour une loi normale

68,8 %	des résultats	sont dans le domaine	$\bar{N} \pm \sigma$
95,5 %	"	"	" $\bar{N} \pm 2 \sigma$
99,3 %	"	"	" $\bar{N} \pm 3 \sigma$

Dans la pratique $\bar{N}$ et σ sont des valeurs inaccessibles à l'expérience. Mais, puisque N est voisin de $\bar{N}$, nous pouvons prendre $s_{(N)} = \sqrt{N}$ comme valeur estimée de σ . Ainsi, le nombre de coups mesuré N étant connu, la moyenne $\bar{N}$ aura 95 % de chances d'être comprise dans le domaine $N \pm 2 s_{(N)}$ soit $N \pm 2 \sqrt{N}$.

Une autre grandeur très utilisée dans l'estimation de l'erreur statistique de comptage est l'écart type relatif ϵ lié à l'écart type σ par la formule :

$$\epsilon = \frac{\sigma}{N}$$

Sachant que $\sigma \neq s_{(N)} = \sqrt{N}$ il vient

$$\epsilon = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

On peut d'ailleurs exprimer ϵ en pourcentage

$$\epsilon \% = \frac{100}{\sqrt{N}}$$

L'utilisation de l'écart type relatif montre clairement qu'en augmentant le nombre de coups, on améliore la précision de la mesure puisque ϵ diminue. Ceci permet, à partir d'une estimation du taux de comptage, de se fixer à priori le nombre de coups et donc le temps de comptage nécessaire pour maintenir l'erreur statisti-

que de comptage au dessous d'un seuil dépendant de la précision désirée. Cette possibilité est cependant limitée par les dérives de l'appareillage utilisé.

L'erreur statistique de comptage qui vient d'être définie ne concerne qu'une mesure, alors que dans la plupart des cas, la grandeur analytique retenue est la combinaison de plusieurs comptages. L'expression de l'erreur statistique de comptage devient alors plus compliquée. Les combinaisons les plus usuelles sont :

- correction du bruit de fond

Lors du dosage des faibles teneurs et des traces, le rayonnement diffusé qui constitue le fond continu du spectre de fluorescence X n'est plus négligeable. Le nombre de coups enregistrés sur le pic N_p doit alors être corrigé du nombre de coups enregistrés sur le fond N_f lorsque le fond est constant, ou même de la combinaison des comptages sur le fond avant et après le pic lorsque le fond n'est pas constant.

Dans le cas d'une simple correction de fond $N = N_p - N_f$.
En utilisant la propriété d'additivité des variances des lois normales, il vient :

$$s(N) = \sqrt{s_p^2 + s_f^2} = \sqrt{N_p + N_f}$$

$$\epsilon = \frac{s(N)}{N} = \frac{\sqrt{N_p + N_f}}{N_p - N_f}$$

- Rapport des intensités

Très souvent, la grandeur analytique utilisée est un rapport de nombre de coups. C'est le cas en particulier lorsqu'on utilise le rapport N_p/N_f . De même, dans la méthode de l'étalon interne, le nombre de coups obtenus avec l'élément à doser est divisé par le nombre de coups donnés par l'étalon choisi. Enfin, lorsqu'on désire contrôler les dérives de l'appareillage, on peut rapporter le nombre de coups donnés par l'échantillon analysé à celui obtenu avec un autre échantillon pris comme référence (cette méthode qui a été utilisée pour le présent travail est exposée en détail dans le Chapitre 4 § 1).

Soient N_e et N_r les nombres de coups donnés respectivement par l'échantillon et par la référence, la grandeur analytique est le rapport :

$$Y = \frac{N_e}{N_r}$$

L'erreur Y s'obtient dans ce cas à partir des écarts types relatifs. On démontre en effet que la variance du rapport Y des deux variables aléatoires indépendantes N_e et N_r est :

$$\begin{aligned}
 \text{Var } Y &= \left(\frac{\delta Y}{\delta N_e} \right)^2 \text{var } N_e + \left(\frac{\delta Y}{\delta N_r} \right)^2 \text{var } N_r \\
 &= \left(\frac{1}{N_r} \right)^2 \text{var } N_e + \left(\frac{N_e}{N_r} \right)^2 \text{var } N_r \\
 &= \left(\frac{N_e}{N_r} \right)^2 \left(\frac{\text{var } N_e}{N_e^2} + \frac{\text{var } N_r}{N_r^2} \right)
 \end{aligned}$$

soit :

$$\begin{aligned}
 \epsilon_Y &= \sqrt{\epsilon_e^2 + \epsilon_r^2} \\
 \epsilon_Y &= \sqrt{\frac{s_e^2}{N_e^2} + \frac{s_r^2}{N_r^2}} = \sqrt{\frac{1}{N_e} + \frac{1}{N_r}} \\
 s_Y &= Y \epsilon_Y = \frac{N_e}{N_r} \sqrt{\frac{1}{N_e} + \frac{1}{N_r}}
 \end{aligned}$$

- Rapports des intensités avec correction du bruit de fond

Lorsque le bruit de fond n'est pas négligeable, on est obligé d'en tenir compte dans la détermination de l'erreur statistique de comptage sur le rapport Y. Pour cela, on combine les formules données dans les deux cas précédents. Dans les analyses effectuées, ce type de correction était indispensable. Les calculs développés ici correspondent au cas le plus compliqué d'une double correction du fond.

Toutes nos mesures ont été faites en additionnant 5 comptages de 32 secondes. Ceci permet d'éliminer un résultat aberrant et donc de contrôler la dérive, tout en effectuant une mesure pendant un temps important ($5 \times 32 = 160$ secondes). En effet, soit $\bar{N}$ la moyenne des 5 mesures, l'écart type pour une mesure est approximativement $\sqrt{\bar{N}}$ et l'écart type sur la moyenne sera $\sqrt{\bar{N}} / \sqrt{5}$ (puisque l'on a 5 mesures). En additionnant les 5 mesures, l'écart type pour 5 N sera donc égal à :

$$5 \sqrt{\frac{\bar{N}}{5}} = \sqrt{5 \bar{N}}$$

Ainsi, on a la même erreur statistique en faisant un seul comptage pendant le temps Δt qu'un additionnant n comptages faits pendant le temps $\frac{\Delta t}{n}$.

Dans le cas d'une double correction du fond, si N_1 est le comptage total sur le fond avant le pic - en additionnant 5 comptages - et N_2 le comptage sur le fond après le pic et si N_p est le comptage sur le pic, le comptage net utilisé comme mesure sera :

$$N = N_p - \frac{N_1 + N_2}{2}$$

Sachant que, si B est une variable aléatoire normale de variance v, et b une constante, b B est une variable aléatoire normale de variance b²v, l'écart type donnant l'erreur statistique de comptage est :

$$s = \left[N_p + \frac{N_1 + N_2}{4} \right]^{1/2}$$

l'écart type relatif sera :

$$\epsilon = \frac{s}{N} = \frac{\left[N_p + \frac{N_1 + N_2}{4} \right]^{1/2}}{N_p - \frac{N_1 + N_2}{2}}$$

Le comptage pour l'échantillon donnera donc :

$$N_e = N_p^e - \frac{N_1^e + N_2^e}{2}$$

$$s_e = \left[N_p^e + \frac{N_1^e + N_2^e}{4} \right]^{1/2}$$

$$\epsilon_e = \frac{\left[N_p^e + \frac{N_1^e + N_2^e}{4} \right]^{1/2}}{N_p^e - \frac{N_1^e + N_2^e}{2}}$$

De même pour la référence

$$\epsilon_r = \frac{\left[N_p^r + \frac{N_1^r + N_2^r}{4} \right]^{1/2}}{N_p^r - \frac{N_1^r + N_2^r}{2}}$$

L'écart type relatif du rapport $Y = \frac{N_e}{N_r}$ sera

$$\epsilon_Y = \sqrt{\epsilon_e^2 + \epsilon_r^2}$$

On en déduit l'écart type

$$s_Y = Y \epsilon_Y = \frac{N_e}{N_r} \sqrt{\epsilon_e^2 + \epsilon_r^2}$$

$$s_Y = \frac{N_p^e - \frac{N_1^e + N_2^e}{2}}{N_p^r - \frac{N_1^r + N_2^r}{2}} \left[\frac{\left(N_p^e + \frac{N_1^e + N_2^e}{4} \right)^{1/2}}{\left(N_p^e - \frac{N_1^e + N_2^e}{2} \right)^2} + \frac{\left(N_p^r + \frac{N_1^r + N_2^r}{4} \right)^{1/2}}{\left(N_p^r - \frac{N_1^r + N_2^r}{2} \right)^2} \right]^{1/2}$$

Dans le cas d'une simple correction de fond, on a les formules :

$$Y = \frac{N_p^e - N_f^e}{N_p^r - N_f^r}$$

$$\epsilon_e = \frac{\sqrt{N_p^e + N_f^e}}{N_p^e - N_f^e}$$

$$\epsilon_r = \frac{\sqrt{N_p^r + N_f^r}}{N_p^r - N_f^r}$$

$$s_Y = \frac{N_p^e - N_f^e}{N_p^r - N_f^r} \left[\frac{N_p^e + N_f^e}{(N_p^e - N_f^e)^2} + \frac{N_p^r + N_f^r}{(N_p^r - N_f^r)^2} \right]^{1/2}$$

Lorsque le bruit de fond est corrigé par un facteur multiplicatif k - comme nous avons dû le faire pour le dosage du plomb - la règle des variances déjà mentionnée conduit aux formules suivantes :

$$N = N_p - kN_f$$

$$s_N = \sqrt{N_p + k^2 N_f}$$

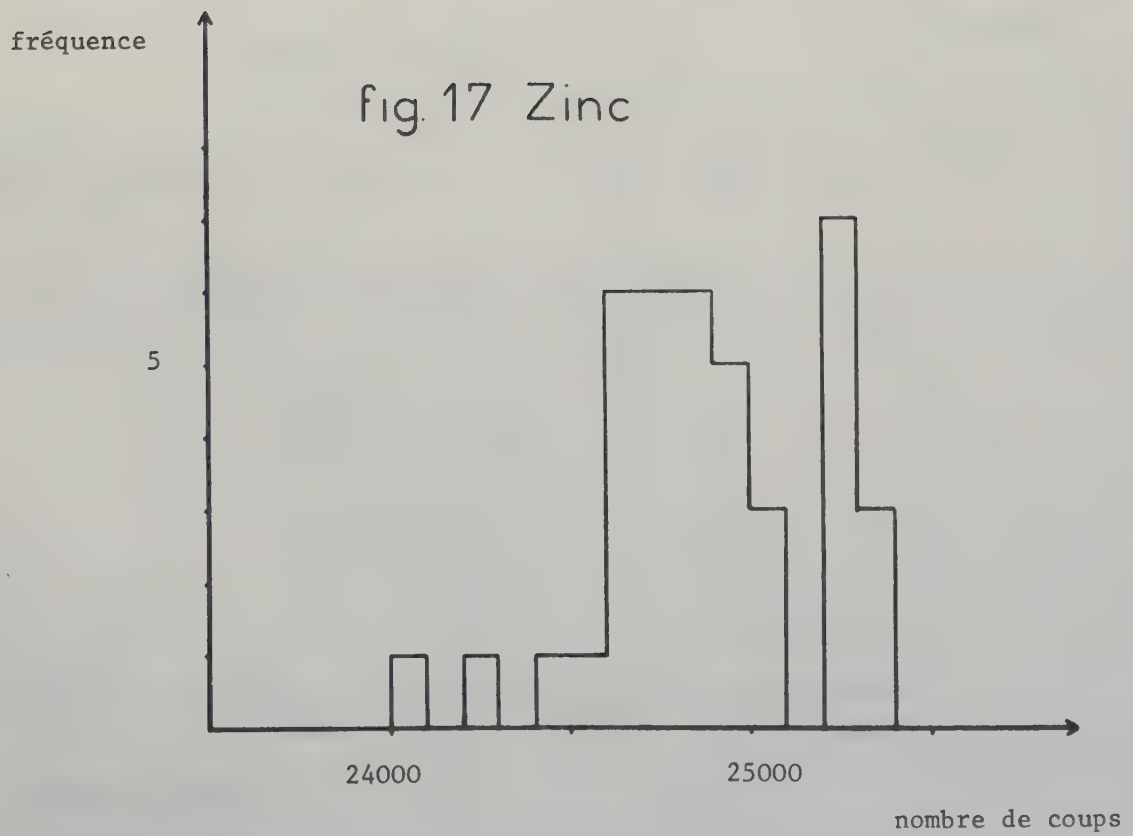
$$\epsilon = \frac{\sqrt{N_p + k^2 N_f}}{N_p - kN_f}$$

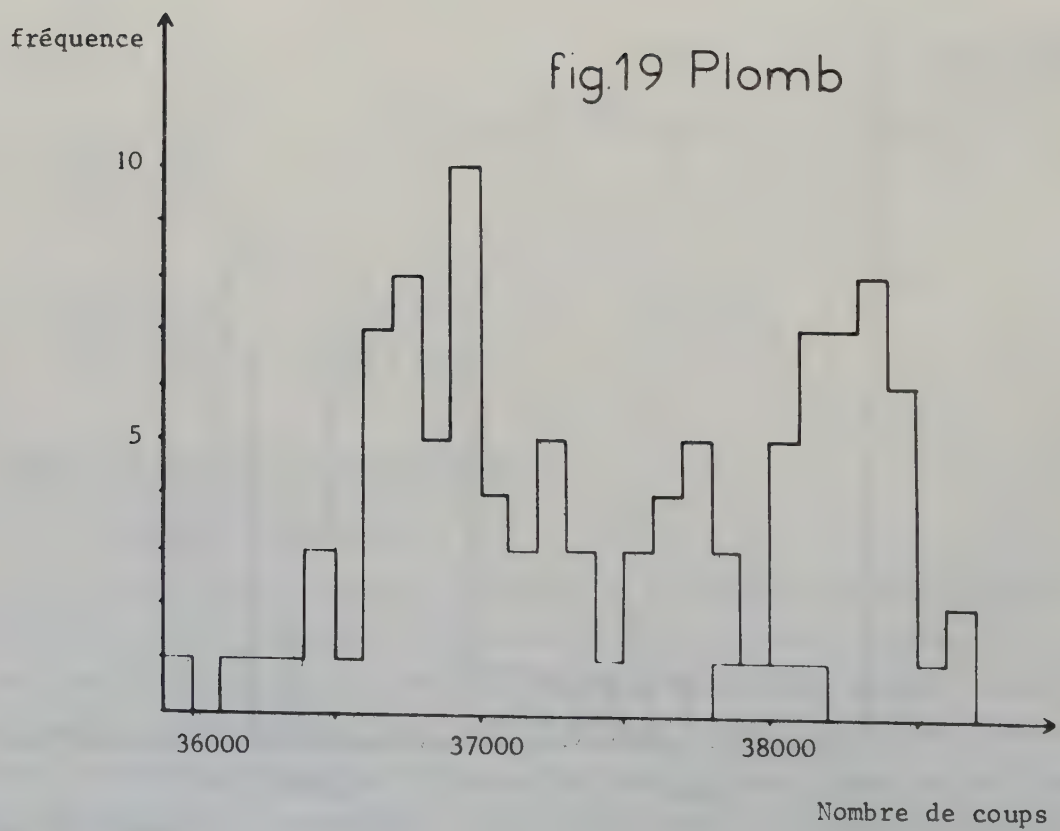
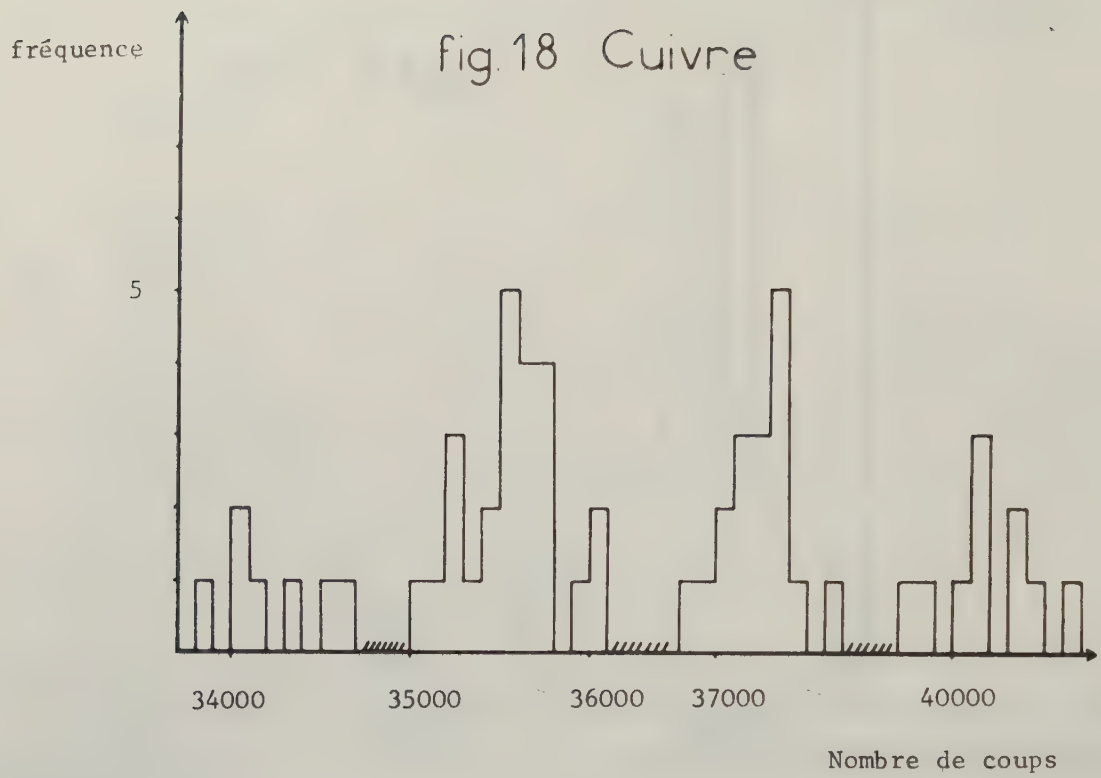
$$s_Y = \frac{N_p^e - kN_f^e}{N_p^r - kN_f^r} \left[\frac{N_p^e + k^2 N_f^e}{(N_p^e - kN_f^e)^2} + \frac{N_p^r + k^2 N_f^r}{(N_p^r - kN_f^r)^2} \right]^{1/2}$$

1,3 - Etude des résultats expérimentaux

1,3,1 - Dérive de l'appareil

Nous avons déjà mentionné dans le paragraphe précédent l'existence d'une dérive de l'appareil dont nous disposons. Afin de limiter l'influence de cette dérive, nous rapportons le comptage net de l'échantillon analysé à celui d'une référence, pour laquelle les comptages sont effectués soit avant, soit après ceux de l'échantillon. La détermination des droites d'étalonnage nous a donc obligé à faire de nombreux comptages sur la référence, pendant un intervalle de temps variant de 1 à





3 mois, suivant l'élément étudié. Ceci nous permet de tracer les histogrammes des fréquences pour les comptages obtenus avec les différentes références. Ces histogrammes (Fig. 16 à 19) mettent en évidence la dérive signalée. On remarquera, plus particulièrement dans le cas du cuivre (Fig. 18) et du plomb (Fig. 19), que le comptage tend à se répartir normalement, lorsque la dérive le permet.

1,3,2 - Approximation normale de la loi de répartition des rapports

En toute rigueur, le rapport de deux variables aléatoires normales ne suit pas une loi normale. Cependant, les écarts types des variables sont petits devant ces variables, et, comme Mack et Spielberg [69], nous ferons une approximation à la loi normale.

Pour vérifier le bien fondé de cette approximation, nous avons tracé les droites de Henry avec les résultats donnés par les étalons. Cette vérification a posteriori tient compte de la préparation des étalons et de l'appareillage.

Dans le cas des éléments Fer, Cuivre, Zinc, Plomb, l'échantillon statistique est constitué des étalons dosés à 2 000 p.p.m., soit avec 30 valeurs pour les trois premiers éléments et 36 pour le plomb. L'alignement des points obtenus (Fig. 20 à 23) est satisfaisant. Nous en concluons que la grandeur analytique retenue pour le présent travail, suit pratiquement une loi normale. Nous pourrions donc utiliser les tests classiques dérivés de la loi normale.

La méthode de dosage indirect de l'arsenic nous permet de faire une étude beaucoup plus complète à partir des différents mélanges. Les alignements sont là encore satisfaisants, (Fig. 24 à 29), ce qui confirme notre conclusion précédente.

Cette conclusion est encore confirmée par la comparaison des moyennes déduites des droites de Henry et des moyennes calculées à partir des étalons réalisés, comme le montre le tableau ci-après.

fig. 20 Fer

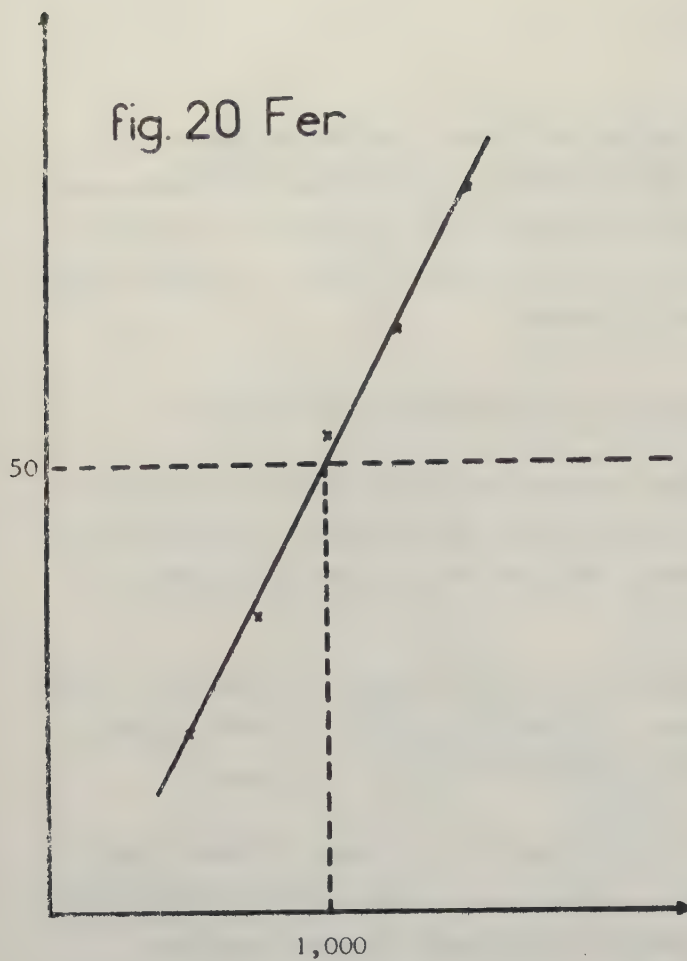


fig. 21 Zinc

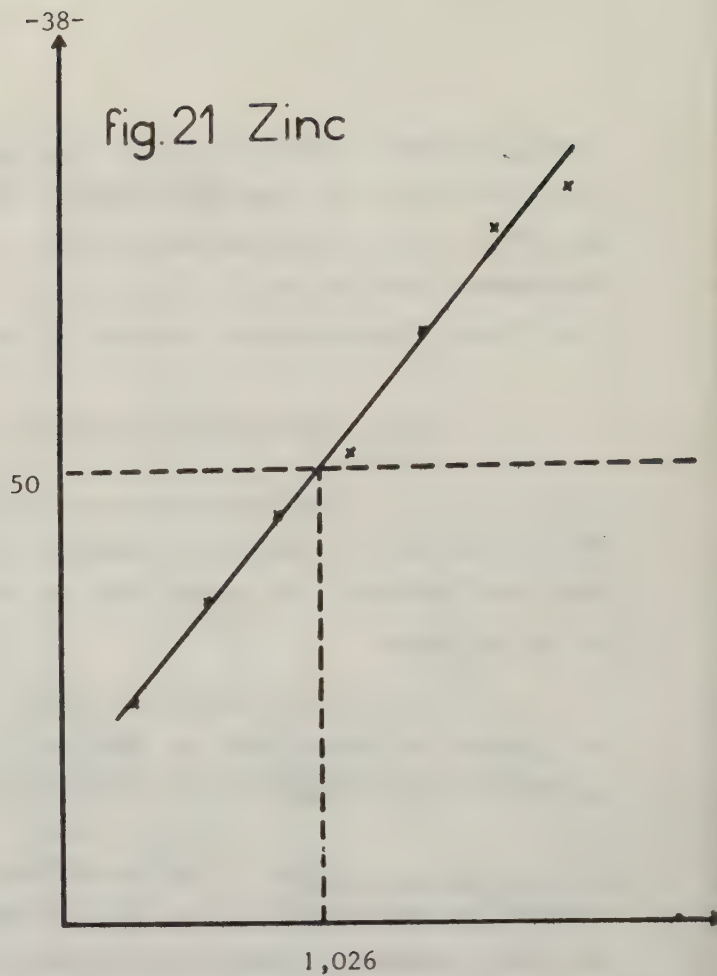


fig. 22 Cuivre

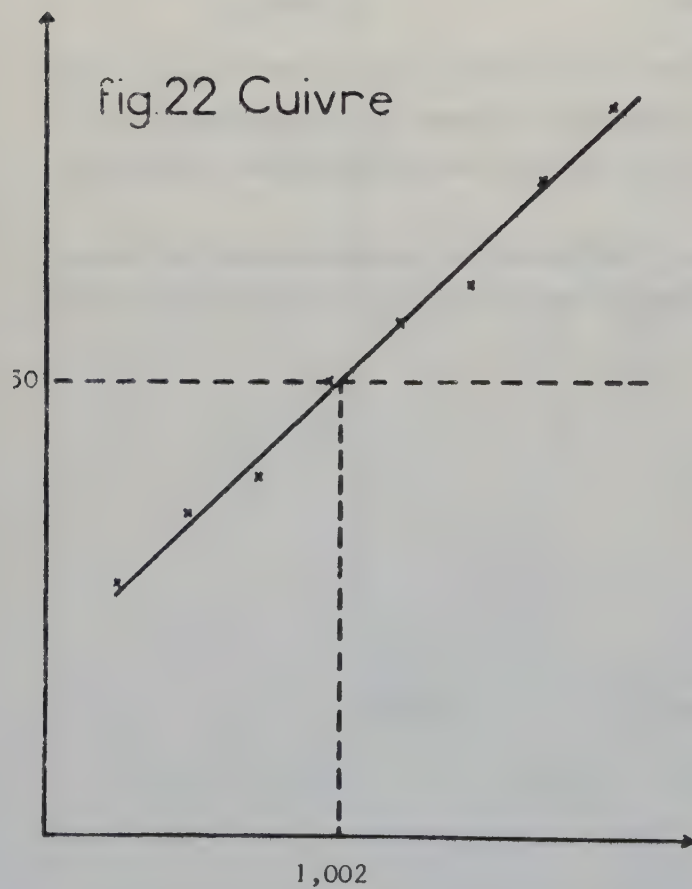
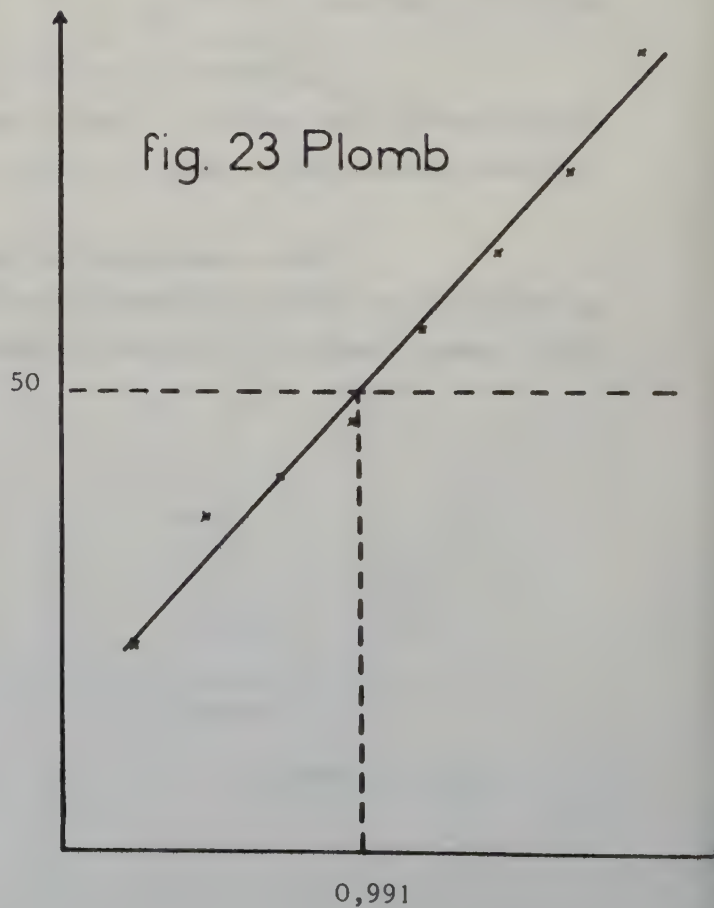


fig. 23 Plomb



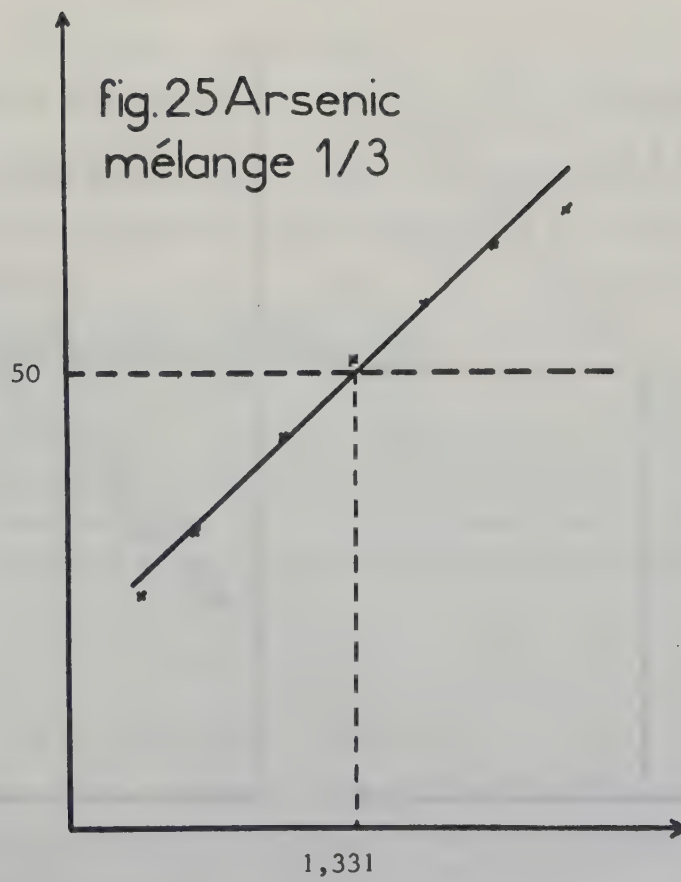
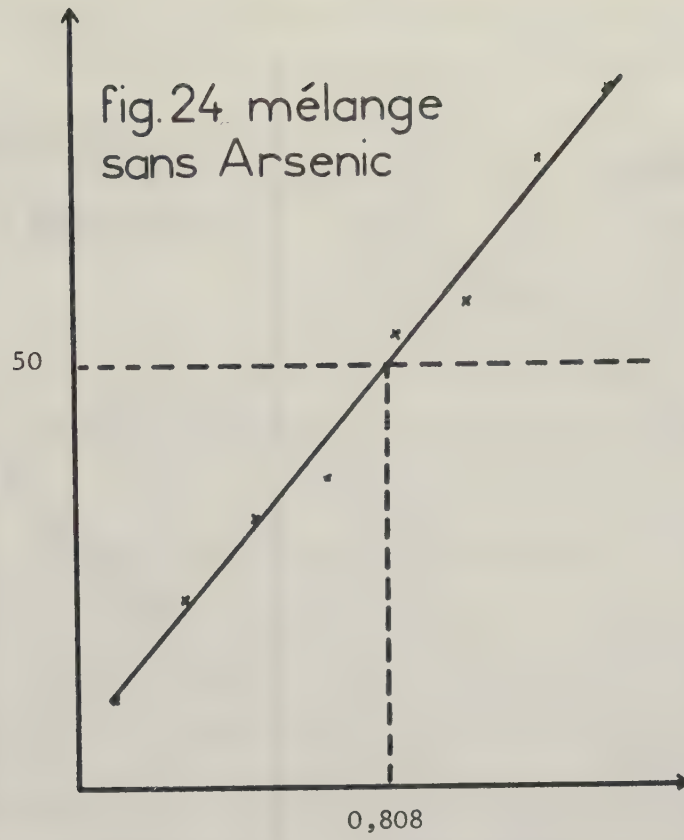


fig. 26 Arsenic
mélange 1/2

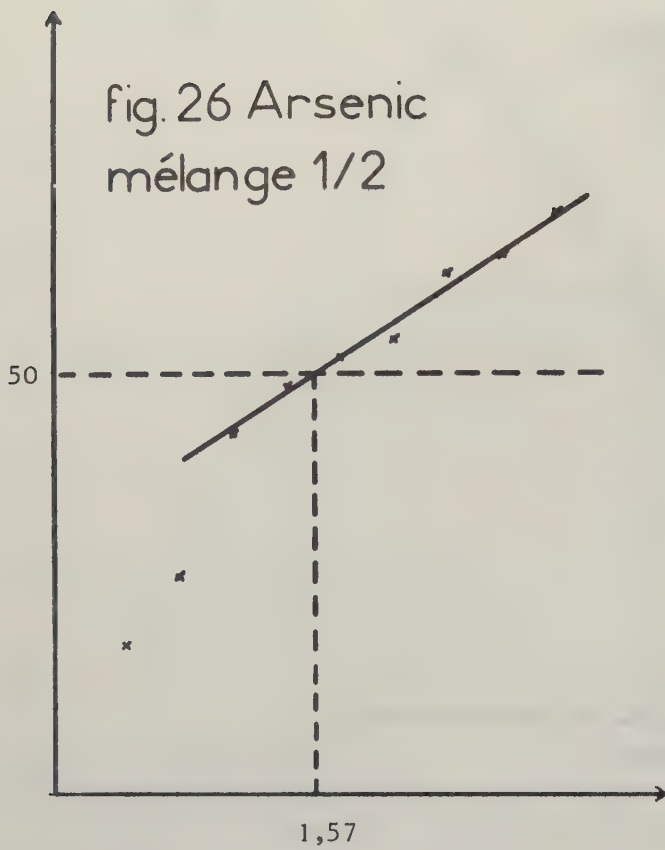


fig. 27 Arsenic
mélange 1/1

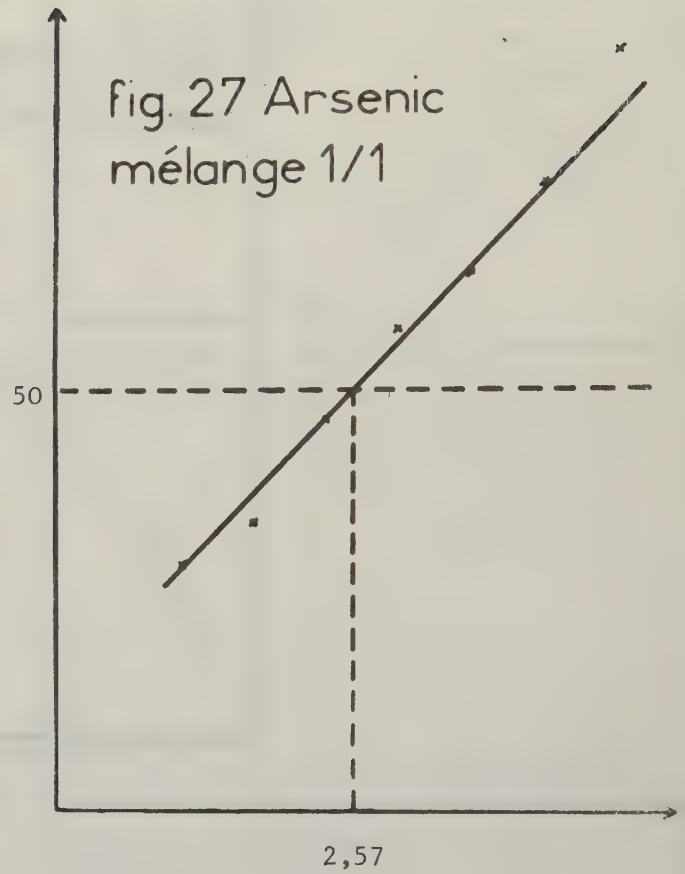


fig. 28 Arsenic
mélange 2/1

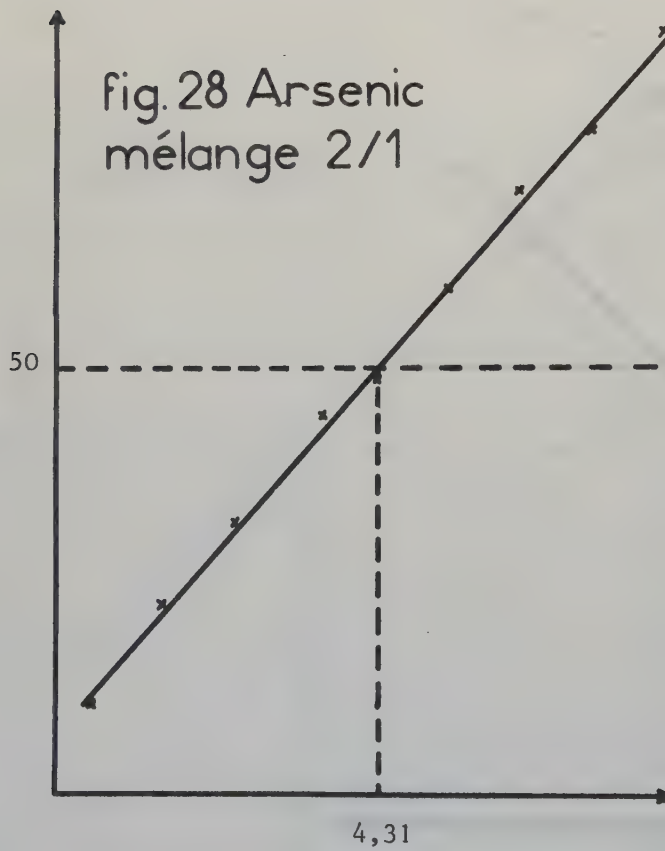
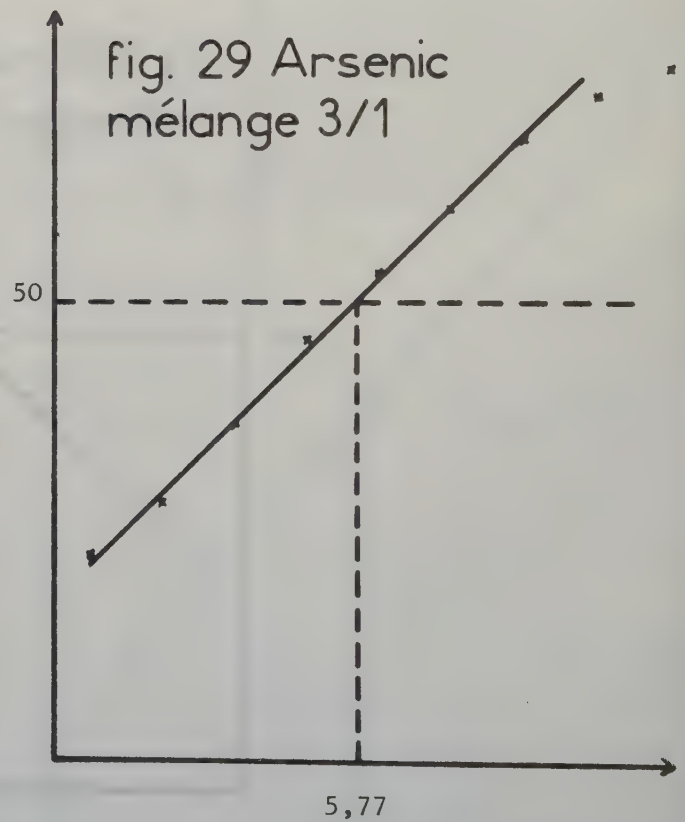


fig. 29 Arsenic
mélange 3/1



	Concentration p.p.m	Moyenne droite de Henry	Moyenne calculée
Fer	2 000	1,000	1,001
Zinc	-	1,026	1,027
Cuivre	-	1,002	1,002
Plomb	-	0,991	0,992
Arsenic	Mélange		
	sans	0,808	0,810
	1/3	1,331	1,338
	1/2	1,57	1,59
	1/1	2,57	2,55
	2/1	4,31	4,29
	3/1	5,77	5,78

2 - SEUILS DE DETECTION

2,1 - Limitation de l'analyse par fluorescence X |70|

Le tracé de la courbe d'étalonnage permet de relier la fraction massique C à la grandeur analytique Y. Cependant, les mesures faites entraînent une erreur sur Y et donc une imprécision dans la détermination de la fraction massique. L'analyse doit bien sûr évaluer cette imprécision dont l'étude critique s'avère indispensable. Nous appliquons pour cela les notions de seuils de détection à la méthode d'analyse par rapports que nous utilisons.

2,1,1 - Seuil différentiel de détection

On définit |71| le seuil différentiel de détection comme le plus petit écart de concentration que l'analyse peut mettre en évidence. Son évaluation se fait en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage. Dans le domaine de concentration choisi pour la présente étude, toutes les courbes d'étalonnage sont des droites d'équation type.

$$Y = a + bC \quad (1)$$

a et b étant des constantes

Le choix de a non nul permet d'appliquer le raisonnement que nous allons faire au cas où la droite d'étalonnage ne passe pas par l'origine, mais coupe l'axe des concentrations en un point d'abscisse $C^* = -\frac{a}{b}$

En différenciant l'équation (1) on obtient la relation entre une variation ΔY de la grandeur analytique et la variation correspondante ΔC de la fraction massique.

L'erreur sur ΔY - différence entre $Y + \Delta Y$ et $Y -$ est donnée par l'écart type :

$$s_{\Delta Y} = \sqrt{s_Y^2 + s_{Y + \Delta Y}^2}$$

Y et $Y + \Delta Y$ étant voisins, leur écarts types sont très proches

$$s_Y \neq s_{Y + \Delta Y}$$

d'où la simplification :

$$s_{\Delta Y} \neq \sqrt{2} s_Y$$

Par définition des écarts types, la différence ΔY entre les deux grandeurs ne sera significative que si :

$$\Delta Y \geq K_{(s)} s_{\Delta Y}$$

soit :

$$\Delta Y \geq K_{(s)} \sqrt{2} s_Y$$

$K_{(s)}$ est le facteur de certitude statistique pour une probabilité donnée.

Le seul différentiel de détection est donné par la limite inférieure de Y

$$b\Delta C = K_{(s)} \sqrt{2} s_Y$$

ou encore

$$\Delta C = \frac{K_{(s)}}{b} \sqrt{2} s_Y$$

l'équation (1) peut se transformer suivant

$$\frac{Y}{b} = \frac{a}{b} + C = -C^x + C$$

d'où l'on tire

$$\frac{1}{b} = \frac{C - C^x}{Y}$$

il vient alors :

$$\Delta C = (C - C^x) K_{(s)} \sqrt{2} \frac{s_Y}{Y}$$

soit :

$$\Delta C = (C - C^x) K_{(s)} \sqrt{2} \varepsilon_Y$$

où ε_Y est l'écart type relatif dont nous avons donné la formule au § 1,2 de ce chapitre.

2,1,2 - Seuil de détection

Dans le dosage des faibles teneurs et des traces, il est important d'apprécier le seuil de détection, c'est-à-dire la plus faible fraction massique qui peut être décelée avec certitude.

Soit C_d ce seuil de détection, il est donné par la relation :

$$Y_d = a + bC_d$$

pour le bruit de fond, $C = 0$, on peut écrire :

$$Y_o = a$$

La connaissance du rapport Y_o ainsi que celle d'un couple Y, C quelconque permet de déterminer C_d .

En effet, en utilisant l'équation (1), on peut écrire :

$$\frac{Y_d - Y_o}{Y - Y_o} = \frac{bC_d}{bC} = \frac{C_d}{C}$$

De la même façon que dans le paragraphe précédent, Y_d sera considéré comme différent de Y_o si :

$$Y_d - Y_o \geq \sqrt{2} K_{(s)} s_{Y_o}$$

pour le seuil de détection, on ne retiendra que l'égalité qui s'écrira :

$$(Y - Y_o) \frac{C_d}{C} = \sqrt{2} K_{(s)} s_{Y_o}$$

soit :

$$C_d = \frac{C}{Y - Y_o} \sqrt{2} K_{(s)} s_{Y_o}$$

Pour les éléments dont nous avons étudié le dosage, la référence correspond à 2 000 p.p.m ($Y = 1$)

On en déduit :

$$C_d = 2000 \sqrt{2} K_{(s)} \frac{s_{Y_o}}{1 - Y_o} \quad (\text{p.p.m.})$$

Dans le cas particulier où $Y_o = 0$ la formule donnant s_{Y_o} (§ 1,2) n'est pas applicable. Ce cas correspond à un bruit de fond rigoureusement constant, la valeur N_p^o à l'emplacement du pic de l'élément analysé étant égale à la valeur N_f^o obtenue pour l'angle auquel on fait effectivement la mesure du fond.

La fraction massique C_d étant voisine de zéro, les bruits de fond N_f^d et N_f^o sont pratiquement identiques et le rapport

$$Y_d = \frac{N_p^d - N_f^d}{N_r} \approx \frac{N_p^d - N_f^o}{N_r}$$

sera considéré comme différent de zéro si :

$$N_p^d - N_f^o \geq K_{(s)} \sqrt{2 N_f^o}$$

puisque $s_{N_f^o} = \sqrt{N_f^o}$

On en déduit :

$$Y_d = \frac{N_p^d - N_f^o}{N_r} \geq \frac{K_{(s)} \sqrt{2 N_f^o}}{N_r}$$

$$C_d = \frac{Y_d}{b} = \frac{K_{(s)} \sqrt{2 N_f^o}}{b N_r}$$

Nous avons vu que pour $C = 2\ 000$ p.p.m $Y = 1$

comme $Y_0 = a = 0$, il s'ensuit que :

$$b = \frac{Y}{C} = \frac{1}{2000}$$

donc :

$$C_d = 2000 K_{(s)} \frac{\sqrt{2 N_f^o}}{N_r} \quad (\text{p.p.m.})$$

2,2 - Application aux analyses effectuées

Les tableaux ci-dessous montrent l'application des formules que nous avons établies aux analyses effectuées pour les éléments Fer, Zinc, Cuivre et Plomb. Le principe du dosage de l'Arsenic, que nous exposons dans le chapitre suivant au § 4,1, ne permet pas d'exploiter ces formules.

Les calculs ont été faits avec une probabilité de 95,5 % ($K_{(s)} = 2$). Nous pouvons ainsi comparer les valeurs trouvées aux erreurs faites en prenant les droites de régression comme courbes d'étalonnage, avec une probabilité de 95 %.

Nous remarquerons que l'erreur sur les droites d'étalonnage tient compte de la préparation des étalons ainsi que de l'utilisation du spectromètre, alors que les seuils de détection doivent être considérés comme des limites inférieures théoriques, résultant du principe de l'émission des photons X.

2,2,1 - Seuils différentiels de détection

Le tableau pour les étalons à 2000 p.p.m. montre que l'erreur sur les droites d'étalonnage est proche de l'erreur statistique de comptage et même inférieure dans le cas du fer et du plomb. Les résultats expérimentaux sont donc très satisfaisant. On ne peut faire d'autres conclusions car nous avons vu que l'erreur statistique de comptage diminue lorsqu'on augmente le temps de comptage. De même une

augmentation du nombre d'étalons permettrait très probablement de réduire l'erreur sur les droites d'étalonnage.

Elément	C p.p.m.	C [#] p.p.m.	ϵ_Y	ΔC p.p.m.	ΔC droite de régression p.p.m.
Fer	2 000	- 183	$6,8 \times 10^{-3}$	< 42	< 15
Zinc	-	- 85	$2,5 \times 10^{-3}$	< 15	< 16
Cuivre	-	0	$3,2 \times 10^{-3}$	< 18	< 21
Plomb	-	- 103	$5,4 \times 10^{-3}$	< 32	< 21

2,2,2 - Seuils de détection

Elément	Y_0	s_{Y_0}	C_d p.p.m.	ΔC_0 droite de régression p.p.m.
Fer	84×10^{-3}	$2,5 \times 10^{-3}$	< 23	< 24
Zinc	40×10^{-3}	$0,8 \times 10^{-3}$	< 8	< 24
Cuivre	0		< 8	< 32
Plomb	48×10^{-3}	$3,1 \times 10^{-3}$	< 19	< 33

Le tableau des seuils de détection montre que l'erreur pratique devient supérieure à l'erreur théorique. Les valeurs trouvées donnent la sensibilité de la méthode qui ne permet donc pas de doser directement des traces de l'ordre de 1 à 10 p.p.m. Nous pensons que ces limites devraient être abaissées en utilisant un appareil exempt de dérives.

3 - METHODES DE COMPTAGE

Lorsque la correction du bruit de fond est indispensable, on peut déterminer l'intensité nette du rayonnement de fluorescence X en utilisant plusieurs méthodes. Nous allons étudier les trois principales. Les deux plus connues sont :

Méthode à temps prédéterminé

Dans le comptage à temps prédéterminé, les mesures sur le pic ainsi que sur bruit de fond sont faites pendant des intervalles de temps égaux.

Méthode à nombre de coups prédéterminés

La principale critique faite à la méthode à temps prédéterminé est que l'erreur statistique de comptage diffère pour les mesures sur le pic et sur le fond. Dans la méthode à nombre de coups prédéterminés, on fixe le nombre de coups à enregistrer et on chronomètre le temps nécessaire pour le comptage. Cette méthode suppose bien sûr un système chronométrique précis n'entraînant pas d'erreur importante sur la mesure. Si cette condition est réalisée, les erreurs statistiques de comptages sont bien identiques par définition.

Une objection souvent faite pour la méthode à nombre de coups prédéterminés est que le temps nécessaire pour la mesure du fond est presque toujours important. Ceci entraîne un risque d'erreur lorsque l'appareillage utilisé est sujet à des dérives.

De nombreuses controverses ont opposé les partisans de ces méthodes de comptage. En fait, les conclusions dépendent du critère choisi pour la comparaison des deux méthodes, comme nous allons le voir.

Tout d'abord, cette comparaison ne peut se faire qu'en étudiant l'erreur sur la détermination du taux de comptage.

Par définition, le taux de comptage n est le nombre de coups enregistré par unité de temps.

$$n = \frac{N}{t}$$

Si l'on admet que l'erreur sur la mesure du temps est négligeable devant l'erreur statistique de comptage, il vient :

$$s_n = \frac{s_N}{t}$$

Pour l'écart type relatif :

$$\epsilon_n = \frac{s_n}{n} = \frac{s_N}{nt} = \frac{s_N}{N} = \epsilon_N$$

On a la relation :

$$\epsilon_n = \epsilon_N = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Le mesure de N permet donc de déduire simplement l'écart type du taux de comptage.

$$s_n = n\epsilon_n = \frac{n}{\sqrt{N}}$$

Soient n_p et n_f les taux de comptage pour le pic et pour le fond, N_p et N_f les nombres de coups comptés pendant le temps t . Birks et Brown [72] proposent de

de comparer les deux méthodes en prenant un nombre de coups prédéterminés égal à N_p , les erreurs pour ces mesures étant alors identiques.

Le comptage à temps prédéterminé donnera :

$$N_p = t \times n_p$$

$$N_f = t \times n_f$$

nous poserons $x = \frac{n_f}{n_p} = \frac{N_f}{N_p}$

Pour le comptage à nombre de coups prédéterminés

$$N'_p = N'_f = N_p$$

Calculons l'erreur statistique de comptage sur $n_p - n_f$

Dans le cas de la méthode à temps prédéterminé

$$s_p = \frac{n_p}{\sqrt{N_p}}$$

$$s_f = \frac{n_f}{\sqrt{N_f}}$$

$$s_t = \sqrt{s_p^2 + s_f^2} = \left(\frac{n_p^2}{N_p} + \frac{n_f^2}{N_f} \right)^{1/2}$$

Comme $N_f = x N_p$

$$n_f^2 = x^2 n_p^2$$

il vient $s_t = \frac{n_p}{\sqrt{N_p}} (1 + x)^{1/2}$

Pour la méthode à nombre de coups prédéterminés

$$s'_p = \frac{n_p}{\sqrt{N_p}}$$

$$s'_f = \frac{n_f}{\sqrt{N_p}}$$

$$s_c = \sqrt{s'^2_p + s'^2_f} = \left(\frac{n_p^2}{N_p} + \frac{n_f^2}{N_p} \right)^{1/2}$$

donc $s_c = \frac{n_p}{\sqrt{N_p}} (1 + x^2)^{1/2}$

On en déduit :

$$\frac{s_t}{s_c} = \frac{(1+x)^{1/2}}{(1+x^2)^{1/2}}$$

La courbe représentative de la fonction $\frac{s_t}{s_c} = f(x)$ dans le domaine $0 < x < 1$ (Fig. 30) montre que la différence entre s_t et s_c n'excède jamais 10 %, s_c restant inférieur à s_t .

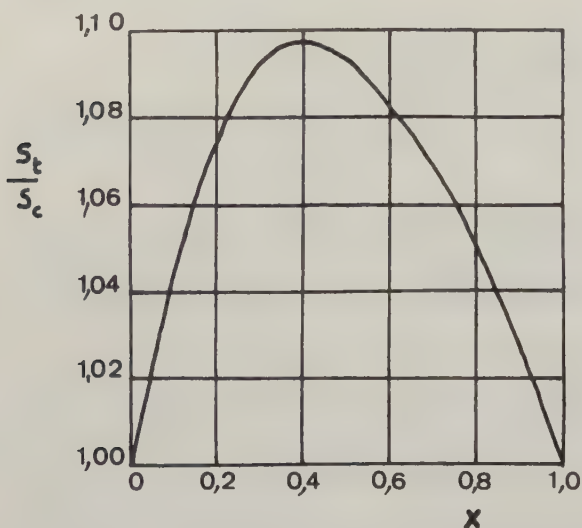


Fig. 30 - D'après Birks et Brown [72]

La comparaison proposée par Birks a été critiquée par Gaylor [73] qui estime, non sans raison, que le facteur rentabilité doit intervenir et donc que le temps total pour l'analyse doit être le même dans les deux méthodes.

Pour la méthode à temps prédéterminé, les temps de comptage t_p et t_f sur le pic et le fond sont égaux $t_p = t_f = \frac{t}{2}$

Pour la méthode à nombre de coups prédéterminés, si t'_p et t'_f sont les temps de comptage, on aura les relations :

$$t'_p + t'_f = t$$

$$n_p t'_p = n_f t'_f = N$$

Il viendra :

$$x = \frac{n_f}{n_p} = \frac{t'_p}{t'_f}$$

Des relations $t'_f + t'_p = t$ et $xt'_f = t'_p$ on déduit :

$$t'_f = \frac{t}{1+x}$$

$$t'_p = \frac{tx}{1+x}$$

L'erreur statistique de comptage de la méthode à nombre de coups prédéterminés sera :

$$s_c = \left(\frac{n_p}{t'_p} + \frac{n_f}{t'_f} \right)^{1/2}$$

puisque $s_p = \frac{\sqrt{N}}{t_p} = \sqrt{\frac{n_p}{t_p}}$

$$s_f = \frac{\sqrt{N}}{t_f} = \sqrt{\frac{n_f}{t_f}}$$

il vient :

$$s_c = \left[n_p \frac{1+x}{xt} + n_f \frac{1+x}{t} \right]^{1/2}$$

$$= \left[(n_p + xn_f) \frac{1+x}{xt} \right]^{1/2}$$

$$= \left[n_p (1 + x^2) \frac{1+x}{xt} \right]^{1/2}$$

Pour la méthode à temps prédéterminé, l'erreur statistique de comptage est :

$$s_t = \left[\frac{n_p}{t_p} + \frac{n_f}{t_f} \right]^{1/2}$$

$$= \left[\frac{2 n_p}{t} + \frac{2 n_f}{t} \right]^{1/2}$$

$$= \left[\frac{2}{t} (n_p + n_f) \right]^{1/2} = \left[\frac{2}{t} n_p (1 + x) \right]^{1/2}$$

Le rapport $\frac{s_t}{s_c}$ s'écrit donc :

$$\frac{s_t}{s_c} = \left[\frac{2}{t} n_p (1 + x) \right]^{1/2} \bigg/ \left[n_p (1 + x^2) \frac{1+x}{xt} \right]^{1/2}$$

$$= \left[\frac{2x}{1+x^2} \right]^{1/2}$$

La fonction $y = \left[\frac{2x}{1+x^2} \right]^{1/2}$ croît uniformément de 0 à 1 lorsque x croît de 0 à 1. Ainsi, exception faite du cas $x = 1$ - qui n'a pas de sens pour l'analyse - s_t est inférieur à s_c . Il existe d'ailleurs une autre façon très simple de démontrer ce résultat. En effet, la relation évidente $(1 - x)^2 > 0$ entraîne :

$$1 + x^2 > 2x$$

et $1 > \frac{2x}{1+x^2}$

Ce résultat est particulièrement intéressant puisqu'il montre qu'en choisissant le temps total de comptage comme critère, la précision de la méthode à temps prédéterminé est meilleure que celle de la méthode à nombre de coups prédéterminés.

Une troisième méthode de comptage peut être utilisée lorsqu'on dispose d'un appareillage permettant une grande variété de temps de comptage : c'est la méthode du temps de comptage optimal préconisée par Mack et Spielberg [69]. Dans cette méthode, le temps total de comptage t étant donné, on choisit les temps de comptage t''_p pour le pic et t''_f pour le fond de telle façon que l'erreur statistique de comptage sur la différence $n_p - n_f$ soit minimale.

Posons $\frac{t''_p}{t''_f} = a$. Comme $t''_p + t''_f = t$ on déduit :

$$t''_p = \frac{at}{1+a}$$

$$t''_f = \frac{t}{1+a}$$

L'erreur statistique de comptage s'écrit :

$$s = \left[n_p \frac{1+a}{at} + n_f \frac{1+a}{t} \right]^{1/2}$$

s sera minimal lorsque $\frac{ds}{da} = 0$ soit lorsque

$$\frac{d}{da} \left[n_p \frac{1+a}{at} + n_f \frac{1+a}{t} \right] = 0$$

$$\text{d'où} \quad \frac{a - (1+a)}{a^2} \frac{n_p}{t} + \frac{n_f}{t} = 0$$

$$\frac{n_p}{n_f} = a^2$$

Le temps de comptage sera donc optimal quand :

$$\frac{t''_p}{t''_f} = \sqrt{\frac{n_p}{n_f}}$$

Si nous utilisons la grandeur $x = \frac{n_f}{n_p}$ il vient $\frac{t''_f}{t''_p} = \sqrt{x}$

$$t''_f = \frac{t \cdot x}{1 + \sqrt{x}}$$

$$t''_p = \frac{t}{1 + \sqrt{x}}$$

L'erreur statistique de comptage de la méthode temps optimal s'écrira :

$$\begin{aligned} s_{to} &= \left[n_p \frac{1+\sqrt{x}}{t} + n_f \frac{1+\sqrt{x}}{t \sqrt{x}} \right]^{1/2} \\ &= \left[\frac{n_p}{t} (1+\sqrt{x} + x \frac{1+\sqrt{x}}{\sqrt{x}}) \right]^{1/2} \\ &= \left[\frac{n_p}{t} (1+\sqrt{x})^2 \right]^{1/2} \end{aligned}$$

Nous avons déjà vu que l'erreur statistique de comptage pour la méthode à temps prédéterminé était :

$$s_t = \left[\frac{2n_p}{t} (1+x) \right]^{1/2}$$

donc

$$\frac{s_t}{s_{to}} = \left[\frac{2(1+x)}{(1+\sqrt{x})^2} \right]^{1/2}$$

Comme x est inférieur à 1, on peut écrire :

$$(1-x)^2 = 1 - 2x + x^2 > 0$$

$$1 + 2x + x^2 > 4x$$

$$(1+x)^2 > 4x$$

donc $1+x > 2\sqrt{x}$

et $2(1+x) > 1+2\sqrt{x}+x = (1+\sqrt{x})^2$

Il s'ensuit que s_t est plus grand que s_{to} , comme prévu.

La méthode du temps de comptage optimal est donc préférable aux autres méthodes, lorsqu'on dispose de l'appareillage approprié. On remarquera que cette méthode oblige à estimer avant la mesure les taux de comptage du pic et du fond, ce qui peut constituer une gêne lorsqu'on ne fait que quelques mesures. Cette objection disparaît si on analyse un grand nombre d'échantillons semblables.

4 - RAPPELS SUR L'EXPLOITATION STATISTIQUE DES RESULTATS |74|

4,1 - Estimation de la moyenne et de l'écart type

A chaque concentration C nous associons la grandeur analytique Y .

Les valeurs données par les étalons réalisés, nous permettent de calculer :

- l'estimateur de la valeur vraie de Y : on prendra la moyenne arithmétique

$$\bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i}{n}$$

- l'estimateur de l'écart type

$$s_Y = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n - 1} \right]^{1/2}$$

- l'estimateur de l'écart type de la moyenne

$$s_{\bar{Y}} = \frac{s_Y}{\sqrt{n}}$$

L'intervalle de confiance se détermine par la loi du t de Student en utilisant la table de Fischer pour le seuil de probabilité choisi et avec n - 1 degrés de liberté.

4,2 - Etude de l'influence de facteurs contrôlés

:	:	:	:	:	:	:	:						
:	n	:	1 %	:	5 %	:	n	:	1 %	:	5 %	:	:
:	6	:	:	:	0	:	26	:	6	:	7	:	:
:	7	:	:	:	0	:	27	:	6	:	7	:	:
:	8	:	0	:	0	:	28	:	6	:	8	:	:
:	9	:	0	:	1	:	29	:	7	:	8	:	:
:	10	:	0	:	1	:	30	:	7	:	9	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	11	:	0	:	1	:	31	:	7	:	9	:	:
:	12	:	1	:	2	:	32	:	8	:	9	:	:
:	13	:	1	:	2	:	33	:	8	:	10	:	:
:	14	:	1	:	2	:	34	:	9	:	10	:	:
:	15	:	2	:	3	:	35	:	9	:	11	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	16	:	2	:	3	:	36	:	9	:	11	:	:
:	17	:	2	:	4	:	37	:	10	:	12	:	:
:	18	:	3	:	4	:	38	:	10	:	12	:	:
:	19	:	3	:	4	:	39	:	11	:	12	:	:
:	20	:	3	:	5	:	40	:	11	:	13	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	21	:	4	:	5	:	41	:	11	:	13	:	:
:	22	:	4	:	5	:	42	:	12	:	14	:	:
:	23	:	4	:	6	:	43	:	12	:	14	:	:
:	24	:	5	:	6	:	44	:	13	:	15	:	:
:	25	:	5	:	7	:	45	:	13	:	15	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

Test de signe. Valeurs critiques de r.

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, on analyse deux types de catalyseurs et les étalons sont réalisés avec des mélanges différents pour vérifier

l'absence d'effets interéléments. On pourrait penser faire une analyse de la variance avec deux variables explicatives (catalyseurs, mélanges), mais ceci nous limiterait à une seule concentration par élément. Nous avons préféré étudier les deux catalyseurs avec l'ensemble des résultats en testant le signe de la différence des moyennes à l'aide de la table précédente [75].

Le test consiste à faire la somme des différences positives et négatives (une différence nulle sera comptée un demi signe de plus, et un demi signe de moins) et à comparer la plus petite somme obtenue au chiffre donné par la table, compte tenu du nombre d'observations et du seuil de probabilité désiré. Si la plus petite somme est supérieure au chiffre de la table on conclura que la différence des moyennes n'est pas significative et donc que le type de catalyseur n'a pas d'influence.

L'étude de l'influence des mélanges se fera alors par analyse de la variance à une dimension. Pour cela, on comparera à l'aide du test de SNEDECOR, la variance de l'erreur résiduelle et la variance introduite par le facteur contrôlé.

4,3 - Droite de régression

Au vu des points expérimentaux et conformément à ce que la théorie laisse prévoir (chapitre 1 § 3,2), nous concluons que la relation entre Y et C est linéaire.

La droite idéale, d'équation $Y = a + bC$, s'estime par la méthode de la droite de régression. Pour cela, on calcule les coefficients a et b par les relations :

$$b = \frac{\sum (C_i - \bar{C}) (Y_i - \bar{Y})}{\sum (C_i - \bar{C})^2} = \frac{\sum C_i Y_i - n \bar{C} \bar{Y}}{\sum C_i^2 - n \bar{C}^2}$$

$$a = \bar{Y} - b\bar{C}$$

$$\text{avec } \bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i}{n} \quad \text{moyenne de tous les } Y_i$$

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n} \quad \text{moyenne de tous les } C_i$$

La variance résiduelle par rapport à la droite ajustée est :

$$s_{Y/C}^2 = \frac{1}{n-2} \left[\sum (Y_i - \bar{Y})^2 - b^2 \sum (C_i - \bar{C})^2 \right]$$

Nous tracerons l'ellipse donnant le domaine de confiance pour a et b en utilisant la méthode graphique détaillée dans l'article de Mandel et Linnig [76].

CHAPITRE 3

MISE AU POINT DE LA PREPARATION DES ECHANTILLONS

L'emploi de la spectrométrie de fluorescence X pour le dosage de catalyseurs a donné lieu à peu de publications. DYROFF et SKIBA [77] dosent le fer, le vanadium et la silice dans des catalyseurs préalablement broyés. GUNN [78], puis LINCOLN et DAVIS [79] étudient le dosage du platine dans des catalyseurs de reformage, avec encore des échantillons pulvérulents. TOWNSEND [80] est le premier à publier un article sur l'utilisation de la fusion au borax pour le dosage des catalyseurs ; les concentrations des éléments dosés (2 à 15 %) permettent un facteur de dilution important (égal à 30). MILAN SUCHA [81] s'inspire de la méthode de LINCOLN et DAVIS pour doser le platine, le palladium et le fer dans des catalyseurs. Enfin, PFUND [82] dose des impuretés dans l'alumine en travaillant avec des échantillons pulvérulents.

Le but de la présente étude est le dosage d'impuretés dans les catalyseurs de reformage au platine sur support d'alumine. Nous disposons de deux catalyseurs appelés R D 150 et RD 150 C et contenant respectivement 0,6 et 0,35 % de platine. De même que TOWNSEND et en raison des problèmes posés par les échantillons pulvérulents (que nous avons exposés dans le § 4,2 du chapitre 1), nous pensons que la fusion au borax est la méthode de préparation la plus appropriée, bien qu'elle diminue la sensibilité de l'analyse. Nous nous sommes attachés à déterminer les conditions optimales de fusion et de coulée des "perles" au borax en utilisant des moules de graphite. Nous exposons nos résultats dans ce chapitre.

1 - ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

L'acquisition par le Laboratoire d'un matériel complémentaire de diffraction X, que nous avons adapté au spectromètre dont nous disposons, nous a permis de déterminer la structure des catalyseurs analysés. Profitant des études sur réacteur pilote entreprises par Monsieur BACHELIER à Donges, et grâce aux échantillons qu'il nous a obligeamment fournis, nous avons aussi contrôlé la structure des catalyseurs usés dans l'installation pilote et industriellement.

1,1 - Mise au point des conditions opératoires

Nos travaux ont été faits avec le matériel PHILIPS suivant :

- . Générateur haute tension PW 1010 (1 KW)
- . Tube producteur de RX à anticathode de cuivre PW 2053/62 (la raie K_{β} du cuivre est éliminée par un filtre de nickel)
- . Chambre DEBYE-SCHERRER $\emptyset$ 114,83 mm PW 1024/10

Avant la prise du cliché, le catalyseur est finement broyé dans un mortier d'agate, introduit dans un tube capillaire en verre de LINDEMANN (0,5 mm), et tassé à l'aide d'un vibreur que nous avons réalisé.

Nous avons utilisé des films 35 mm KODIREX de la Sté KODAK. L'échantillon tournait pendant l'exposition.

Les conditions expérimentales pour la prise du cliché sont :

- Tension du tube producteur de RX 30 Kilovolts
- Ampérage 32 Milliampères
- durée d'exposition 3 heures 30

1,2 - Etude des diagrammes obtenus

Les diagrammes 1 et 2 ont été faits avec les catalyseurs RD 150 C et RD 150 neufs. On constate que les raies sont très larges, preuve d'une mauvaise cristallisation. Ceci gêne l'identification de l'alumine bien que le choix soit limité aux alumines de transition γ et η , qui sont les plus utilisées comme support de catalyseur. Le tableau suivant donne les distances réticulaires déterminées à partir des diagrammes (avec une certaine imprécision due à la largeur des raies) ainsi que les valeurs tirées des fiches ASTM et de la littérature [83] pour les alumines γ et η .

: RD 150, RD 150 C :		Alumine γ		Alumine η	
: d A :	I rel	A S T M	Thibon & Coll	A S T M	Thibon & Coll
: 1,14 :	f	: 1,14 :	20 :	: 1,14 :	20 :
: 1,21 :	ff	:	:	: 1,21 :	10 :
: 1,40 :	F	: 1,395 :	100 :	: 1,40 :	100 :
: 1,52 :	f	: 1,52 :	30 :	: 1,52 :	20 :
: 1,97 :	F	: 1,977 :	100 :	: 1,97 :	80 :
:	:	:	: 1,985 :	:	:
: 2,28 :	mf	: 2,28 :	50 :	: 2,27 :	30 :
: 2,39 :	mF	: 2,39 :	80 :	: 2,40 :	60 :
: 2,80 :	f	: 2,80 :	20 :	: 2,80 :	20 :
: 4,55 :	m	: 4,56 :	40 :	: 4,6 :	40 :
:	:	:	:	:	:

En raison de la très faible raie, correspondant à la distance réticulaire de 1,21 Å, et compte tenu des intensités relatives, nous concluons que les catalyseurs étudiés sont des alumines η .

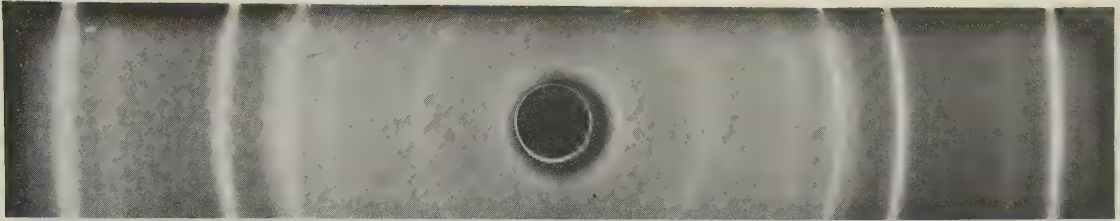


Diagramme 1 RD 150 C neuf

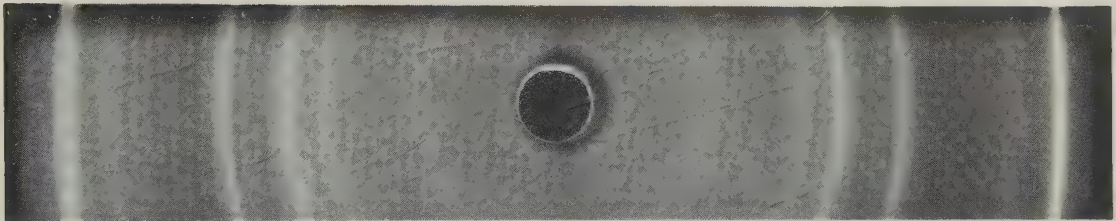


Diagramme ⁴/₂ Alumine γ BDH réf 15004
~~RD 150 neuf~~

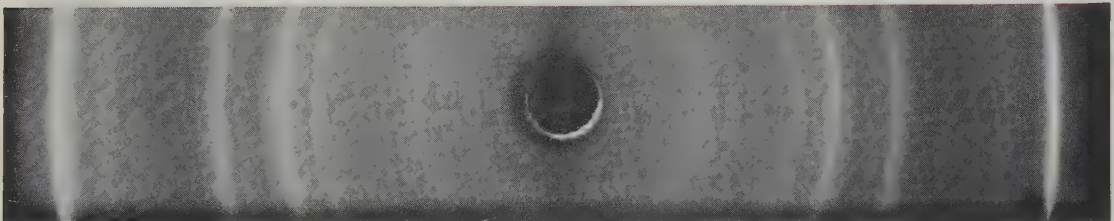


Diagramme 3 Alumine γ Merck Réf. 1095

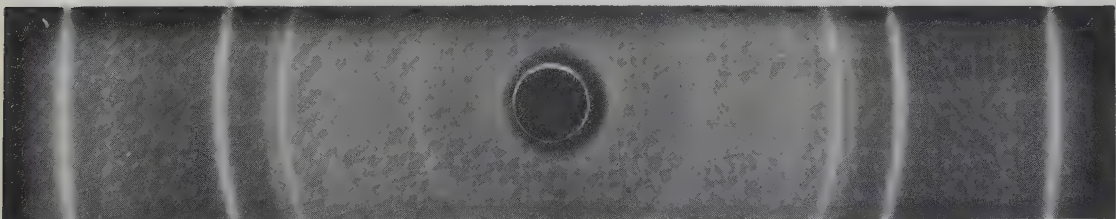


Diagramme ²/₄ RD 150 neuf
~~Alumine γ BDH Réf. 15001~~

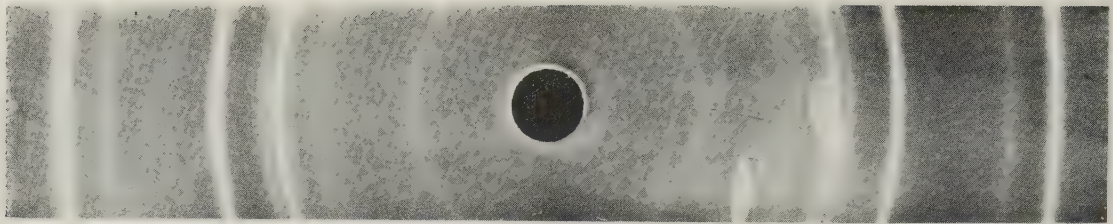


Diagramme 5 RD 150 C 100 heures

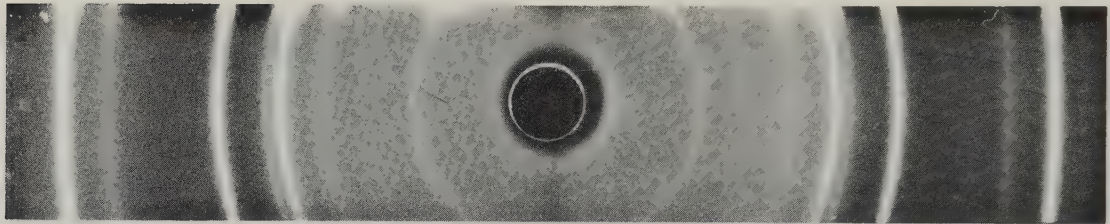


Diagramme 6 RD 150 C 200 heures

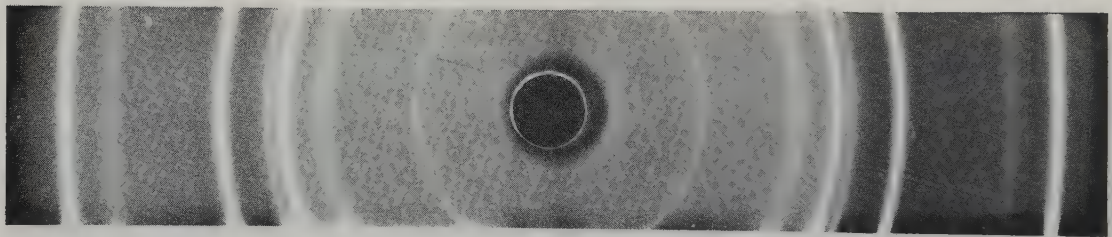


Diagramme 7 RD 150 C régénéré

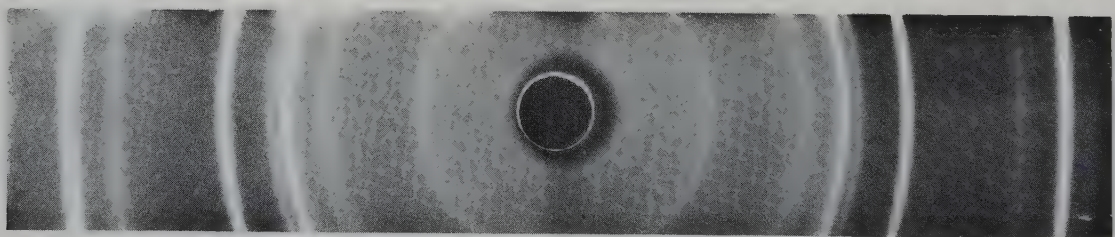


Diagramme 8 RD 150 C utilisé industriellement

Nous avons aussi réalisé des diagrammes avec des aluminés γ du commerce : alumine Merck, réf. 1095 (diagramme 3) et alumine B.D.H., réf. 15001 (diagramme 4). Les diagrammes obtenus ne correspondent pas à des aluminés γ purs.

Les diagrammes 5, 6, 7 sont caractéristiques de l'étude de vieillissement accéléré et de régénération entreprise par Monsieur BACHELIER sur le catalyseur RD 150 C. Les prélèvements ont été faits au bout de 100 et 200 heures de fonctionnement, et après la régénération, en différents endroits du réacteur (lits inférieur, moyen, supérieur). On constate que la structure de l'alumine ne change pas. Le vieillissement du catalyseur n'est donc pas dû à la structure du support d'alumine. Ceci étant d'ailleurs prévisible puisque le catalyseur travaille à une température inférieure à la température de transition de l'alumine η .

On fait les mêmes constatations avec les catalyseurs usés industriellement comme le montre par exemple le diagramme 8.

2 - TECHNIQUE DE COULAGE DES PERLES

La réalisation de "perles" au borax suppose une technique de fusion et de coulage appropriée. Nous avons particulièrement étudié les deux facteurs essentiels que sont : le creuset utilisé et le coulage de la perle.

2,1 - Choix du creuset

Les résultats des différents essais sont résumés dans le tableau suivant :

Creuset de porcelaine	:	attaque du revêtement intérieur bris du creuset au refroidissement
Creuset de silice	:	bris au refroidissement
Creuset de platine	:	très faible attaque bonne résistance mécanique
Creuset de graphite (usiné à l'Ecole)	:	bonne résistance mécanique faible combustion en atmosphère réductrice le borax ne colle pas au graphite

Nous avons tiré plusieurs conclusions de nos expériences.

- Pour les creusets de porcelaine, que nous avons essayés en premier, deux faits empêchent leur utilisation :

- 1) le revêtement intérieur du creuset est attaqué par le borax. Il s'ensuit une pollution incontrôlable et incompatible avec le dosage d'impuretés.

- 2) au cours de la coulée, le refroidissement à l'air entraîne une augmentation de la viscosité du borax. Ainsi, il restera dans le creuset une couche de borax d'épaisseur variable. Pendant le refroidissement ultérieur, les tensions internes qui apparaissent dans cette couche de borax, provoquent des cassures brutales qui, par contre-coup, causent le plus souvent le bris du creuset.

- Avec les creusets de silice, les attaques sont moins nettes, en raison de l'absence du revêtement intérieur. Cependant, la forte adhérence du borax à la silice est probablement due à une faible attaque au cours de la fusion. Comme pour la porcelaine, bien qu'à un moindre degré, il se produit des bris de creuset au refroidissement.

- Les creusets de platine sont les seuls creusets métalliques pouvant être utilisés avec le borax qui est un fondant très efficace. Les pertes de poids, constatées après plusieurs fusions, prouvent que le platine est faiblement attaqué. La pollution qui en résulte n'est pas gênante car elle est le fait d'un élément bien particulier, introduit en très petite quantité. La longévité des creusets de platine est satisfaisante puisque des percements ne se sont produits qu'après plus d'une cinquantaine de fusions. Ces détériorations sont probablement dues à une fragilisation du platine soumis à des cycles thermiques très sévères. Toutes nos fusions ont été réalisées dans des creusets de platine.

- Quelques essais ont été faits sur des creusets de graphite, usinés à l'E.N.S.M. Il s'est avéré que la combustion du graphite est faible, malgré la température élevée nécessaire pour la fusion. Cette combustion est encore limitée si on laisse en permanence dans le four un bloc de graphite qui crée une atmosphère réductrice. Nous avons constaté que le borax ne collait pratiquement pas au graphite, ce qui facilite le coulage des perles et empêche la formation de la couche résiduelle de borax, responsable des bris des creusets de porcelaine ou de silice. Cependant, des essais effectués à l'E.C.A.M. d'Indret par Monsieur BARBIER ont montré que les creusets en graphite très pur, que nous pensions utiliser, ne résistaient pas à un usage intensif.

2,2 - Coulage de la perle au borax

Dans la méthode de la fusion au borax, la coulée de la perle est très certainement le point le plus délicat. Ceci est dû aux tensions qui apparaissent dans le solide vitrifié au cours du refroidissement et peuvent devenir suffisamment importantes pour provoquer l'éclatement de la perle. Cette fragilité des perles de borax, ainsi que le temps nécessaire pour obtenir des perles solides, ont d'ailleurs amené certains auteurs à renoncer partiellement aux avantages de cette méthode, puisqu'ils effectuent systématiquement un broyage puis un pastillage de la perle après la fusion et la coulée.

Plusieurs techniques limitant la fragilisation de la perle ont été proposées.

CLAISE [84], qui a été l'un des premiers à appliquer la fusion au borax à la fluorescence X, préconise la coulée sur plaque métallique. Les principaux points de sa technique sont les suivants :

- chauffage vers 450°C sur plaque chauffante d'un disque d'aluminium poli.
- pose sur le disque d'un anneau en fil de chromel qui limite le diamètre de la perle.
- coulée du verre en fusion dans l'anneau.
- attente pendant quelques minutes jusqu'à ce que la perle n'adhère plus au disque.
- dépôt de la perle sur une plaque d'amiante, préalablement réchauffée sur la plaque chauffante.
- refroidissement lent de la perle et de la plaque d'amiante.
- démoulage de la perle.

Cette technique, tout en étant relativement simple, demande plusieurs opérations. De plus, la température de la plaque chauffante doit être contrôlée et régulée car elle est capitale.

VODINH [85] , propose une technique très simplifiée, utilisant la trempe de la perle que l'on coule sur la face supérieure d'un cylindre de silice, laissé à température ambiante. Cette technique demande d'apprécier la viscosité du mélange en fusion, la coulée étant arrêtée de façon que la perle ait la dimension voulue.

Nous avons fait quelques essais, inspirés par les techniques exposées ci-dessus, mais sans suivre strictement les modes opératoires. Les résultats obtenus étaient mauvais, cependant comme la technique que nous mettions au point s'est tout de suite révélée très satisfaisante, nous n'avons pas fait d'autres essais.

En effet, le graphite que nous avons déjà utilisé comme creuset, est tout à fait approprié à la coulée de la perle de borax. Les propriétés de ce matériau entraînent une excellente résistance au choc thermique résultant de la coulée du mélange en fusion et favorisent un refroidissement très satisfaisant de la perle.

Nos premiers essais ont été faits sur un disque de graphite de 85 mm de diamètre et 8 mm d'épaisseur, préalablement chauffé vers 300°C sur plaque chauffante. Lors du coulage, la face inférieure de la perle, en contact avec le graphite, est brutalement refroidie. Il en résulte des contractions qui sont matérialisées par des

déformations superficielles. Cette surface déformée n'est bien sûr pas exploitable directement pour l'analyse. Aussi, de même que VODINH, nous avons préféré faire les comptages sur la face supérieure de la perle, plutôt que de perdre un temps important en polissant la face inférieure.

Ce choix ne se justifie que si le diamètre de la perle est suffisant et constant, afin d'exposer au rayonnement X primaire, une surface pratiquement plane et reproductible.

Nous avons donc été amené à délimiter le diamètre de la perle. Pour cela, nous avons d'abord essayé des tubes de cuivre, pensant que la très bonne conductibilité thermique de ce métal permettrait un refroidissement homogène des bords de la perle. Cette solution a été abandonnée car la température élevée du mélange fondu provoque une oxydation importante du cuivre au moment de la coulée et la couche d'oxyde, entre le moule et le bord de la perle, gêne le démoulage.

Nous avons alors utilisé des tubes d'alumine cristallisée (Fig. 31). Cette alumine a une excellente résistance au choc thermique, causé par la coulée de la per-

le, et, après refroidissement, ne colle pas à la perle, ce qui rend le démoulage très aisé. Cependant, à l'usage, nous avons eu quelques cassures des bords de la perle dues à un chauffage insuffisant du tube d'alumine. En effet, la surface de contact entre le tube d'alumine et le disque de graphite est petite et l'alumine mettra beaucoup plus de temps que le graphite pour atteindre une température suffisante.

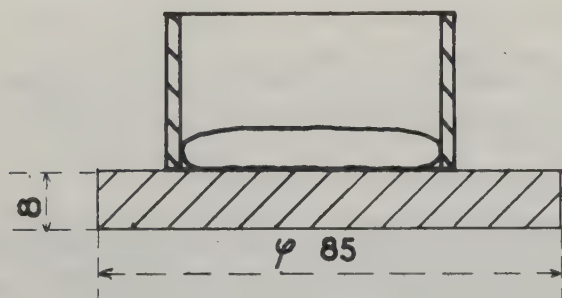


Fig. 31

Ce risque de cassure était fort gênant et nous avons alors essayé des coulées dans des moules de graphite, réalisés suivant nos plans par l'atelier de l'E.N.S.M. Les résultats obtenus ont été excellents, ce qui s'explique aisément. En effet, le moule de graphite étant homogène, le réchauffement sera donc rapide et uniforme. Quant au refroidissement après coulée de la perle, il sera régulier et lent, ce qui est très favorable à une bonne répartition des tensions dans la perle. Enfin, l'utilisation du moule simplifie les manipulations par rapport à l'ensemble disque de graphite + tube d'alumine.

Les dimensions du moule (Fig. 32) ont été estimées de façon à avoir une surface d'observation de la perle aussi grande que possible. Le diamètre de la perle est dans ces conditions, supérieure au diamètre intérieur des porte-échantillons fournis par le constructeur de l'appareil. Nous avons fait réaliser par l'atelier de

l'E.N.S.M. un porte échantillon spécial en AU 4 G (Fig. 33).

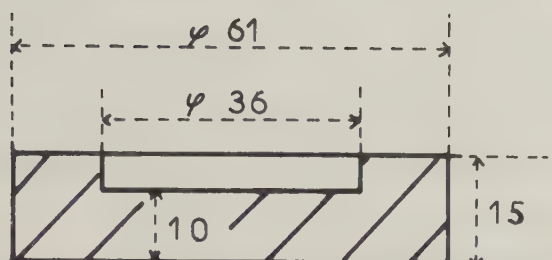


Fig. 32 - Moule de graphite

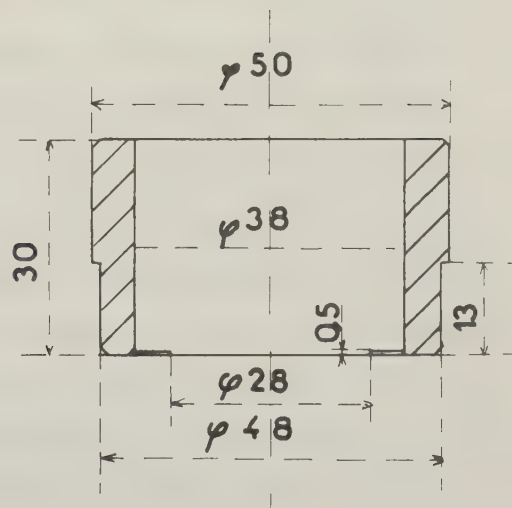


Fig. 33 - Porte échantillon

Le mode opératoire pour la coulée dans le moule de graphite est le suivant:

- préchauffage du moule sur une plaque chauffante portée vers 300°C (environ 10 minutes).
- coulée de la perle dans le moule laissé sur la plaque chauffante.
- dès que la perle a perdu sa coloration rouge, on retire le moule de la plaque chauffante et on le laisse refroidir en le posant sur un disque de graphite. (Nous utilisons pour cela les disques avec lesquels nous avons fait nos premiers essais de coulée).
- la perle est démoulée lorsque le moule peut être pris à la main, après 20 mn environ.

Nous avons remarqué que la température de la plaque chauffante n'avait pas une importance capitale. Par contre, lorsque le moule est insuffisamment chauffé, on constate des cassures sur les bords de la perle. Le mode opératoire que nous avons mis au point, bien qu'un peu long, est d'une grande simplicité et donne d'excellents résultats puisque après plus de 250 coulées, nous n'avons encore constaté aucune cassure des perles.

3 - APPLICATION AUX CATALYSEURS

3,1 - Choix de la variété de borax

Le tétraborate de sodium existe sous plusieurs formes que nous avons étudiées en vue de la fusion que nous voulions faire.

Le borax cristallisé, variété décahydratée de formule $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, est

le produit commercial le plus courant et le moins onéreux. Malheureusement, sa déshydratation, avant la fusion, s'accompagne d'un gonflement considérable. De ce fait, et compte tenu de la capacité toujours limitée des creusets de platine, on est obligé d'ajouter par petites quantités le borax ou le mélange du borax et le produit à attaquer. Ceci augmente le temps nécessaire pour la fusion par des manipulations difficilement reproductibles, ce qui n'est pas acceptable pour une analyse. Il en va de même pour une déshydratation partielle du borax avant son utilisation, bien qu'elle résolve le problème du gonflement. En effet, la composition du produit obtenu est difficilement contrôlable, à moins de consentir à une perte de temps considérable pour la préparation du fondant.

L'emploi de borax anhydre est donc préférable à celui du borax cristallisé. Le borax anhydre peut se préparer au laboratoire par fusion et coulée donnant le borax fusus. Cette opération n'est cependant pas intéressante à plusieurs points de vue. Tout d'abord, elle demande du temps et use du matériel de platine, toujours coûteux. Elle comporte aussi un risque de pollution du borax fusus, ce qui est particulièrement dangereux dans un dosage d'impuretés. Enfin, la réalisation d'une fusion correcte amène à mélanger intimement le borax et le produit à attaquer, ce qui facilite l'attaque et garantit une meilleure homogénéité de la perle obtenue. Ceci suppose le broyage du borax fusus, alors que ce produit extrêmement dur nécessite un appareillage coûteux, si on veut obtenir une poudre suffisamment fine sans pollution excessive.

Compte tenu des difficultés que nous venons de signaler, nous avons préféré utiliser le borax anhydre, pour analyse, en semoule, produit par la Société Merck sous la référence 6306.

3,2 - Détermination du taux de dilution

Dans les applications classiques de la méthode de la perle au borax, les teneurs des éléments à doser sont en général importantes. Le taux de dilution employé, c'est-à-dire le rapport de la masse de borax à la masse de produit attaqué, varie alors de 20 à 100 environ. Pour l'analyse d'impuretés dans les catalyseurs, le problème est différent. Nous avons déterminé le taux de dilution tenant compte des deux impératifs contradictoires suivants :

La dilution doit être aussi faible que possible, afin d'avoir une meilleure sensibilité.

La dilution doit être suffisante pour permettre une fusion correcte.

Les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus avec un taux de dilution de 2, soit deux parties en masse de borax anhydre pour une partie de catalyseur.

3,3 - Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs étudiés se présentent sous la forme de petits cylindres dont les dimensions sont 1,6 mm de diamètre de base pour 1,6 à 6,4 mm de hauteur. Cette forme rend difficile la fusion avec le borax et il est nécessaire de broyer préalablement les catalyseurs. Ce broyage doit être suffisamment poussé. En effet, lorsque la granulométrie est trop grossière, l'attaque est incomplète, comme le prouve le dépôt qui se produit alors au fond du creuset. Les perles ainsi obtenues donneront lors, de l'analyse, des résultats très dispersés et difficiles à exploiter.

Le broyage a été effectué avec un broyeur à bille. Des vérifications préliminaires ont montré que cette opération n'entraînait pas de pollution décelable. L'analyse granulométrique d'un échantillon moyen de la poudre obtenue a donné les résultats suivants :

>100 μ	(Tamis AFNOR module 21)	3,5 %
100 > 80 μ	(" " " 20)	2,5 %
80 > 40 μ	(" " " 17)	21 %
40 μ >	(" " " 17)	73 %

Comme nous le pensions, en raison de la grande surface spécifique de l'alumine, les catalyseurs se déshydratent un peu au chauffage. Afin d'assurer une meilleure reproductibilité, les catalyseurs broyés sont conservés plusieurs heures dans une étuve à 120°C avant de faire les perles.

3,4 - Conditions d'utilisation du four

Les fusions ont été réalisées dans un four Héraeus RSK10. La température de fusion a été déterminée de façon à avoir une bonne attaque des catalyseurs et une fluidité suffisante du mélange fondu. L'attaque du catalyseur n'est satisfaisante qu'à partir de 1200°C environ, en effet la forte teneur en alumine du mélange impose de faire les fusions à des températures élevées. Cependant, nous avons préféré travailler à une température affichée de 1300°C, la plus grande fluidité du mélange facilitant le coulage des perles.

Il est aussi nécessaire de faire la fusion pendant un temps suffisant, pour avoir une attaque complète et une homogénéisation satisfaisante, le résultat est obtenu au bout de 10 minutes.

La température élevée, nécessitée pour la fusion des catalyseurs, présente certains inconvénients, car il se produit une perte de borax par évaporation. De ce fait, on est obligé d'opérer rigoureusement dans les mêmes conditions, l'ouverture du four au cours de la fusion, par exemple, pour homogénéiser le mélange, étant impossible.

On obtient d'ailleurs une très bonne reproductibilité, comme le prouve le tableau suivant donnant les pertes de masse au cours de la fusion pour trente grammes de mélange.

:	:	:	:	:
:	: Capsule 1	: Capsule 2	: Capsule 3	:
:	:	:	:	:
:	Perte de	1,157 g	1,080 g	1,162 g
:	masse	1,108 g	1,080 g	1,162 g
:		1,065 g	1,133 g	1,131 g
:		1,089 g	1,142 g	1,139 g
:		1,154 g	1,052 g	1,145 g
:		:	:	:
:	moyenne	1,110 g	1,100 g	1,130 g
:		:	:	:
:	écart type	41×10^{-3} g	37×10^{-3} g	29×10^{-3} g
:		:	:	:
:	Intervalle de	:	:	:
:	confiance de	51×10^{-3} g	45×10^{-3} g	36×10^{-3} g
:	la moyenne	:	:	:
:	(P = 0,95)	:	:	:
:	:	:	:	:

On voit que les moyennes des pertes de masses des différents creusets ne sont pas statistiquement différentes.

De plus, il n'est pas possible de refondre la perle en cas de bris (ce qui est sans importance suivant la méthode de coulée que nous préconisons, puisqu'elle évite les bris de perle au refroidissement).

Note : Le type de four que nous utilisons ayant des résistances en toit non protégées, le borax vaporisé attaque ces résistances, accélérant leur vieillissement. Ceci peut bien sûr être évité avec des fours dont les résistances sont protégées.

3,5 - Caractéristiques des perles obtenues

Les perles obtenues ont des cotes données dans la Fig. 34 ci-dessous.

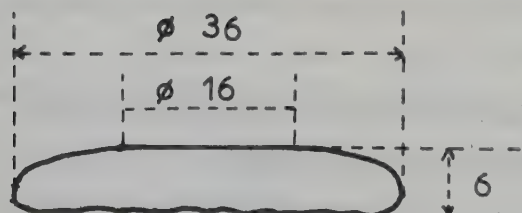


Fig. 34

La surface pratiquement plane a un diamètre d'environ 16 mm, le diamètre de la fenêtre du porte-échantillon étant de 18 mm. L'épaisseur varie avec la quantité de mélange coulée de 5 à 7 mm environ.

Les perles ont deux caractéristiques particulièrement intéressantes.

Tout d'abord, elles ne sont pas hygroscopiques, à la différence de la plupart des perles au borax. Cette propriété est très certainement liée à la forte teneur en alumine. Elle s'observe facilement car les perles à teneur élevée de borax se recouvrent d'une pellicule blanchâtre plus ou moins épaisse en atmosphère humide, alors

que les perles avec les catalyseurs gardent une surface inaltérée. Ainsi, on peut se contenter de conserver les perles avec catalyseurs dans des boîtes de matière plastique sans avoir à les mettre dans un dessiccateur. Nous avons l'intention d'exploiter cette intéressante propriété en ajoutant de l'alumine au borax lors de l'attaque de produits variés comme des aciers inoxydables.

D'autre part, elles sont d'une très grande solidité et, même après plusieurs mois, aucune perle coulée dans un moule de graphite, ne s'est cassée. Cette solidité est la preuve d'une répartition homogène des tensions dans la perle, ce qui se vérifie aisément par photo élasticité en lumière monochromatique. Les photos ci-après montrent la visualisation des contraintes en observant entre polaroids croisés les perles éclairées par la radiation de longueur d'onde $5873 \text{ \AA}$ du sodium. La tache centrale noire révèle une zone de contraintes principales nulles ; l'anneau noir est une frange d'interférence due à la variation d'épaisseur au bord de la perle.

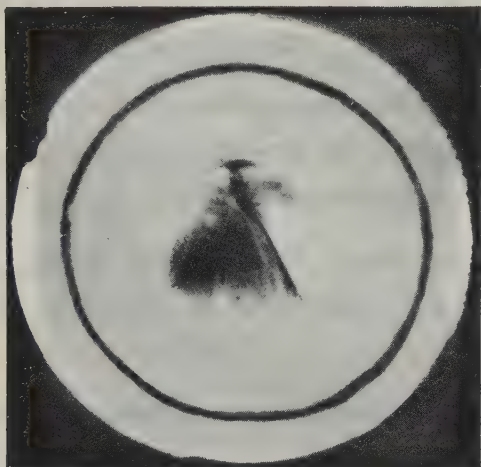


Photo 1 - Perle symétrique

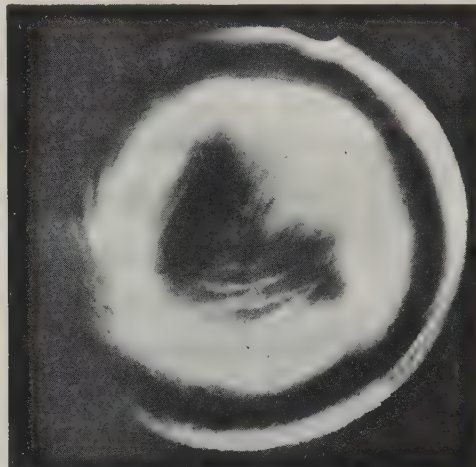


Photo 2 - Perle asymétrique

3,6 - Nettoyage du creuset de platine

Le mélange restant dans le creuset a une forte inertie chimique. Nous employons pour le dissoudre de l'acide chlorhydrique technique à 30 % porté à ébullition au bain de sable. Un nettoyage complet du creuset demande près de trois heures.

4 - REALISATION DES ETALONS

La détermination des courbes d'étalonnage en spectrométrie de fluorescence X dépend de la réalisation d'échantillon contenant des teneurs connues des éléments à doser. Cette préparation d'étalons, grandement facilitée par la pratique de la fusion au borax, a été faite en tenant compte des considérations exposées ci-dessous.

4,1 - Nature des éléments à doser

Les catalyseurs, après utilisation industrielle, peuvent contenir de nombreuses impuretés. Dans la présente étude, nous nous sommes limités au dosage des éléments suivant : Fer, Cuivre, Zinc, Plomb, Arsenic, dont la détermination intéresse particulièrement les utilisateurs des catalyseurs.

Le fer, le cuivre et le zinc proviennent principalement de la corrosion métallique par les produits pétroliers. L'arsenic, qui comme le plomb est un poison des catalyseurs, est contenu dans les produits pétroliers ; le plomb peut être accidentellement introduit dans les réacteurs si on recycle des essences.

Bien que la spectrométrie de fluorescence X s'applique de la même façon aux éléments à doser, leur présence simultanées dans l'échantillon pose certains problèmes. Dans le cas du plomb et de l'arsenic, la raie K_{α} de l'arsenic est confondue avec la raie $L_{III\alpha}$ du plomb ($2\theta_{LiF} = 33,98^{\circ}$). Il s'ensuit que le comptage sur la raie commune n'est pas directement exploitable. Le présent travail montre que cette difficulté peut être tournée en dosant le plomb au moyen de sa raie $L_{II\beta_1}$ ($2\theta_{LiF} = 28,22^{\circ}$) et en déterminant la teneur en arsenic par le rapport des taux de comptage de la raie commune (K_{α} , $L_{III\alpha}$) à celui de la raie $L_{II\beta_1}$ du plomb. La présence de platine dans les catalyseurs introduit, comme nous le verrons, une difficulté supplémentaire.

On peut aussi penser à un effet de matrice entre le cuivre et le fer. Cependant, les teneurs des deux éléments sont faibles et, comme nous le verrons, l'effet de matrice n'est pas décelable.

Les spectres représentés dans la Fig. 35 montrent les positions respectives des raies d'émission des différents éléments.

4,2 - Produits utilisés

Exception faite du platine, les catalyseurs neufs sont constitués par de l'alumine de grande pureté ; comme le confirme l'étude de leurs spectres de fluorescence X. En effet, on n'observe rien à l'emplacement des pics des différents éléments à doser, mis à part le fer qui est présent dans le bruit de fond de l'appareil. Il s'ensuit que si ces éléments sont présents dans les catalyseurs, leur teneur est inférieure au seuil de détection de l'appareil.

Afin de déterminer quelle doit être l'alumine à utiliser pour la préparation des étalons, une série de perles a été réalisée avec des aluminés du commerce (alumine α Fluka puriss. Réf. 06286, alumine γ BDH. Réf. 15001).

Les résultats obtenus sont pratiquement identiques pour le cuivre et le zinc, mais diffèrent sensiblement dans le cas du fer, du plomb et de l'arsenic (Fig. 36 et 37). Ceci contraint d'utiliser la même variété d'alumine.

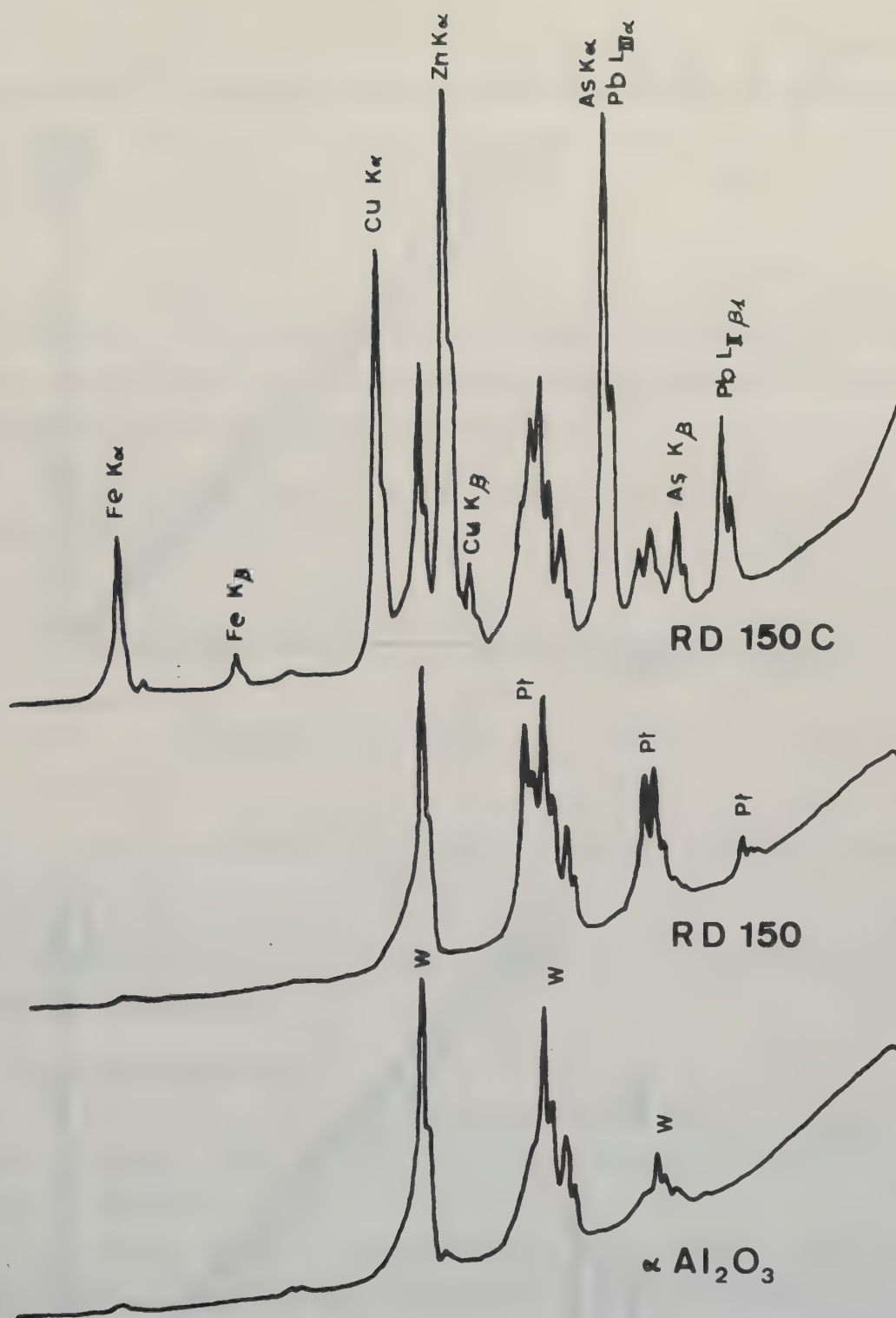


Fig. 35 - Spectres de fluorescence X

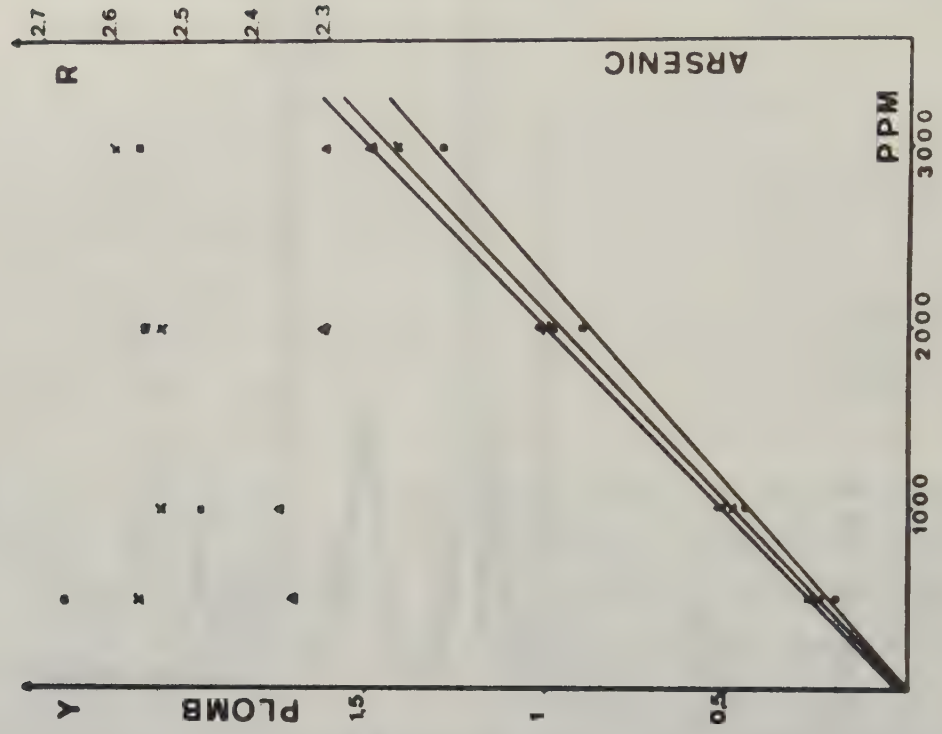


Fig. 36

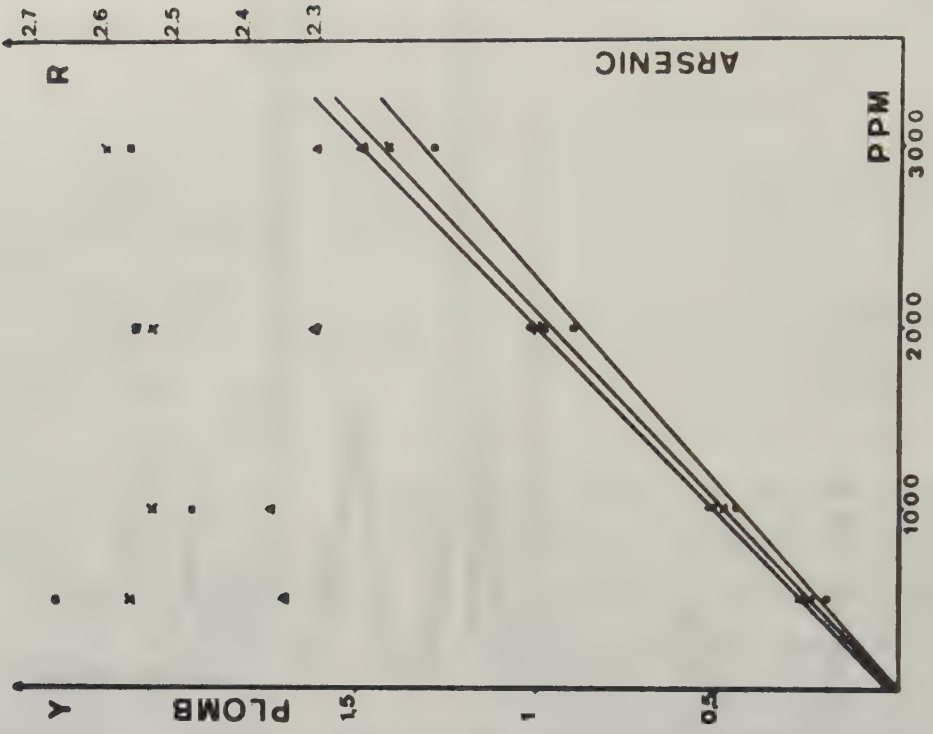


Fig. 37

Compte tenu des résultats que nous venons d'exposer, nous avons donc réalisé les étalons en partant des catalyseurs neufs. De ce fait, les courbes d'étalonnage tracées ne sont pas applicables sans précautions aux analyses de n'importe quelle alumine. Comme on part de catalyseurs neufs, les courbes d'étalonnage permettent d'analyser des impuretés introduites au cours de l'utilisation des catalyseurs. Ceci suppose bien sûr que la teneur d'impuretés préexistantes reste inférieure au seuil de détection de l'appareil, ce que nous avons jusqu'à présent vérifié. Il faut d'ailleurs remarquer qu'une teneur anormalement élevée en impuretés dans le catalyseur neuf serait décelée par la fluorescence X.

Si on veut étendre l'application des courbes d'étalonnage au dosage de n'importe quelle alumine, on peut faire une calcination préalable qui transforme l'alumine à analyser en alumine α [86]. Mais ce faisant, on doit renoncer au dosage des éléments volatils comme l'arsenic, alors que la détermination de cet élément a une grande importance pour les utilisateurs des catalyseurs.

Les éléments à doser ont été introduits dans les étalons en utilisant les produits suivants :

Fer	Fe_2O_3	PA Merck	Réf. 3924
Plomb	PbO	" "	" 7401
Arsenic	As_2O_3	" "	" 119
Zinc	Zn pulvérulent	Puriss Fluka	Réf. A 58354
Cuivre	CuO	" "	" A 55159

Afin de simplifier la préparation des étalons, nous avons réalisé des mélanges de quantités connues des différents éléments à doser. Ceci facilite beaucoup l'addition de ces éléments aux catalyseurs neufs. De plus, pour la réalisation des étalons à faible teneur, la quantité de mélange à peser augmente, ce qui améliore la précision de la pesée.

4,3 - Choix des mélanges

En vue d'étudier les interactions précisées dans le § 4,1, nous avons fait varier la masse du plomb par rapport à celle de l'arsenic et celle du cuivre par rapport à celle du fer.

Pour limiter la façon d'opérer, nous avons constitué avec les métaux antagonistes deux groupes tels que la proportion en masse des éléments soit égale dans un groupe, mais varie d'un groupe à l'autre. Le premier groupe a été constitué avec l'arsenic et le cuivre, le second avec le plomb, le zinc et le fer. Comme on le voit, ce choix permet les variations désirées des masses des éléments.

Six mélanges permettant d'avoir suffisamment de valeurs du rapport arsenic/

plomb ont été préparés. Dans ces mélanges, les rapports de masses des éléments du premier groupe à celles des éléments du second groupe ont les valeurs suivantes : 3/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/3 et 1/1 sans arsenic. Le dernier mélange est destiné à préciser le point zéro pour le dosage de l'arsenic.

Par exemple, le mélange 1/2 a été préparé en pesant successivement :

1,320 g As_2O_3	soit 1 g As	} éléments du premier groupe
1,252 g CuO	soit 1 g Cu	
2,154 g PbO	soit 2 g Pb	} éléments du second groupe
2,860 g Fe_2O_3	soit 2 g Fe	
2,000 g Zn		

Après les pesées, les différents produits sont soigneusement mélangés dans un mortier d'agate. Le mélange réalisé est conservé dans un dessiccateur, entre les pesées. Cette façon de procéder donne des résultats très satisfaisants, cependant nous avons refait quelques perles ; trois d'entre elles donnaient des résultats aberrant que nous avons attribués à une mauvaise manipulation, les autres étaient un peu trop éloignées de la valeur moyenne trouvée. Les perles refaites classées par élément analysé sont les suivantes :

Zinc	néant		
Cuivre	RD150 C 2/1	2000 ppm	(1000)
	RD150 C 1/3	500 ppm	(1500)
	RD250 C 1/3	1000 ppm	(3000)
	RD150 C 1/3	2000 ppm	(6000)
Fer	RD150 3/1	(750)	250 ppm
	RD250 3/1	(3000)	1000 ppm
	RD150 C 3/1	(6000)	2000 ppm
Plomb	RD150 C 1/1	sans As	500 ppm
	RD150 C 1/1	500 ppm	
	RD150 C 1/1	2000 ppm	
	RD150 C 1/1	5000 ppm	
	RD150 C 2/1	(500)	250 ppm
	RD150 C 3/1	(750)	250 ppm
	RD150 3/1	(6000)	2000 ppm
Arsenic	RD150 2/1	2000 ppm	(1000)

La proportion de perle refaite est faible puisque le zinc le fer et le cuivre ont été étudiés avec 120 étalons, le plomb et l'arsenic avec 192 étalons. Il est très probable que des hétérogénéités des mélanges ont causé la dispersion excessive de ces perles. Ainsi, le zinc se présente sous forme d'une poudre fine très apte au mélange. Pour les autres éléments, on remarque que presque toutes les perles refaites, l'élément analysé a une teneur inférieure à celle des éléments de l'autre groupe (mélange 3/1 pour le fer, mélange 1/3 pour le cuivre). Enfin dans le cas du plomb, du fait de sa très forte densité, le volume d'oxyde entrant dans les mélanges est toujours faible, ce qui est bien sûr défavorable.

4,4 - Teneurs des impuretés

Les teneurs des impuretés dans les étalons s'échelonnent entre 250 et 5 000 ppm. La teneur inférieure a été limitée de façon à avoir une précision suffisante sur la pesée pour que l'erreur commise reste inférieure aux autres erreurs escomptées, comme l'erreur statistique de comptage. La teneur supérieure de 5 000 ppm nous a été imposée par l'expérience puisque certains catalyseurs, après utilisation industrielle, peuvent contenir des quantités d'impuretés de cet ordre.

Entre ces deux limites, les teneurs ont été choisies de façon à être obtenues avec le nombre minimal d'échantillons, tout en gardant des valeurs simples. Les valeurs retenues pour les teneurs ont finalement été 250, 500, 1 000, 2 000, 3 000, 5 000 ppm.

La teneur intermédiaire de 2 000 ppm a été prise comme référence pour la méthode des rapports utilisée dans l'analyse par spectrométrie de fluorescence X. Elle permet en effet d'obtenir, avec les faibles teneurs, des rapports plus grands qu'en prenant la teneur maximale de 5 000 ppm comme référence.

Le tableau ci-après donne une vue d'ensemble des étalons réalisés, compte tenu des teneurs et des mélanges. Seuls les étalons dosés à 2 000 ppm ont été préparés avec tous les mélanges, pour voir s'il y avait des effets interéléments notables.

Avec chaque catalyseur, il a été réalisé trois étalons pour une teneur et un mélange donné.

4,5 - Technique de préparation des étalons

Pour la préparation des étalons, les pesées ont été effectuées au 1/10^{ème} de milligramme. Compte tenu de la quantité de catalyseurs nécessaires pour réaliser une perle et afin de simplifier au maximum les calculs, les fusions ont été faites avec 10 grammes de catalyseur contenant les impuretés, c'est-à-dire 10-m g de catalyseur neuf et m g du mélange d'impuretés. A titre d'exemple, les pesées à effectuer avec le mélange 2/1 sont consignées dans le tableau suivant :

Teneur des éléments	250 ppm	500 ppm	1 000 ppm	2 000 ppm	3 000 ppm	5 000 ppm
Groupe I = As Cu	Groupe I	Groupe I	Groupe I	Groupe I	Groupe I	Groupe I
Groupe II = Pb Fe Zn						
Mélanges						
		1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
		500	1000	2000	3000	5000
	1/2	2/1	2/1	2/1		2/1
	250(/500)	500(/250)	1000(/500)	2000(/1000)		5000(/2500)
		1/2	1/2	1/2		
		500(/1000)	1000(/2000)	2000(/4000)		
	1/3	1/3	1/3	3/1	3/1	3/1
	250(/750)	500(/1500)	1000(/3000)	2000(/666)	3000(/1000)	5000(/1666)
				1/3		
				2000(/6000)		
Groupe II	Groupe II	Groupe II	Groupe II	Groupe II	Groupe II	Groupe II
		1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
		500	1000	2000	3000	5000
	2/1	1/2	1/2	1/2		1/2
	(500/250)	(250/500)	(500/1000)	(1000/2000)		(2500/5000)
		2/1	2/1	2/1		
		(1000/500)	(2000/1000)	(4000/2000)		
	3/1	3/1	3/1	1/3	1/3	1/3
	(750/250)	(1500/500)	(3000/1000)	(666/2000)	(1000/3000)	(1666/5000)
				3/1		
				(6000/2000)		
Nombre d'étalons	12	24	24	30	12	18
par groupe						

Tableau des étalons réalisés (exception faite du mélange 1/1 sans arsenic)

On remarquera, avec le mélange 1/2 par exemple, que la perle servant d'étalon à 250 ppm pour les éléments du groupe I est aussi un étalon à 500 ppm pour les éléments du groupe II.

teneur en impuretés	m (g)	10 - m (g)
500/250 ppm	$29,1 \times 10^{-3}$	9,971
1000/500 ppm	$58,3 \times 10^{-3}$	9,942
2000/1000 ppm	$116,5 \times 10^{-3}$	9,884
4000/2000 ppm	223×10^{-3}	9,767
5000/2500 ppm	$291,3 \times 10^{-3}$	9,709

Les 10 grammes de catalyseur contenant les impuretés sont alors mélangés à 20 grammes de borax anhydre dans un mortier de porcelaine. La préparation est ensuite transvasée dans une capsule de platine de 70 ml de capacité (poids 32 grammes). Puis on fait la fusion, la coulée de la perle, et le refroidissement avant démoulage suivant le mode opératoire précédemment exposé.

C H A P I T R E 4

----- RESULTATS

1 - MATERIEL UTILISE

1,1 - Description

Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre de fluorescence X Philips type PW 1540. L'appareil utilisé est constitué de plusieurs unités dont l'interdépendance est montrée dans le schéma 38 . On distingue :

- Un générateur entièrement stabilisé et à tension constante type PW 1010 qui délivre la haute tension nécessaire pour la production du rayonnement X primaire. La puissance de ce générateur est limitée à 1 KW.

- Le spectromètre proprement dit dans lequel nous avons utilisé :

Un tube producteur de rayons X à anticathode de tungstène. Ce tube est particulièrement approprié pour l'analyse des éléments étudiés, de préférence au tube à anticathode de chrome dont l'emploi est réservé pour l'analyse des éléments légers ($Z < 20$).

Un collimateur "fin" d'entrée dans le spectromètre. Ce collimateur, pour lequel la distance entre les plaques est de 180μ , laisse passer une intensité de rayonnement X inférieure à celle que permet le collimateur "large". Par contre, la séparation des différentes raies est nettement meilleure avec le collimateur fin, ce qui est extrêmement important pour l'analyse de faibles teneurs, d'autant plus que le spectre du tungstène est à cet égard assez gênant.

Un cristal analyseur de fluorure de lithium ($2d_{200} = 4,02 \text{ \AA}$). Le pouvoir réflecteur et le pouvoir de dispersion de ce cristal conviennent le mieux à l'analyse des éléments étudiés, les autres cristaux dont nous disposons (EDDT, pentaerithritol) étant réservés pour l'analyse des éléments légers.

Un détecteur à scintillations (cristal d'iodure de sodium activé au thallium). Le rendement quantique de ce détecteur est très nettement inférieur à celui du compteur proportionnel à flux gazeux. Cet avantage est cependant limité par un bruit de fond important causé principalement par l'émission thermoélectronique de la photocathode du photomultiplicateur. Pour toutes les mesures, le compteur est alimenté sous une tension de 970 V.

Un dispositif de discrimination d'amplitude des impulsions. Les impulsions

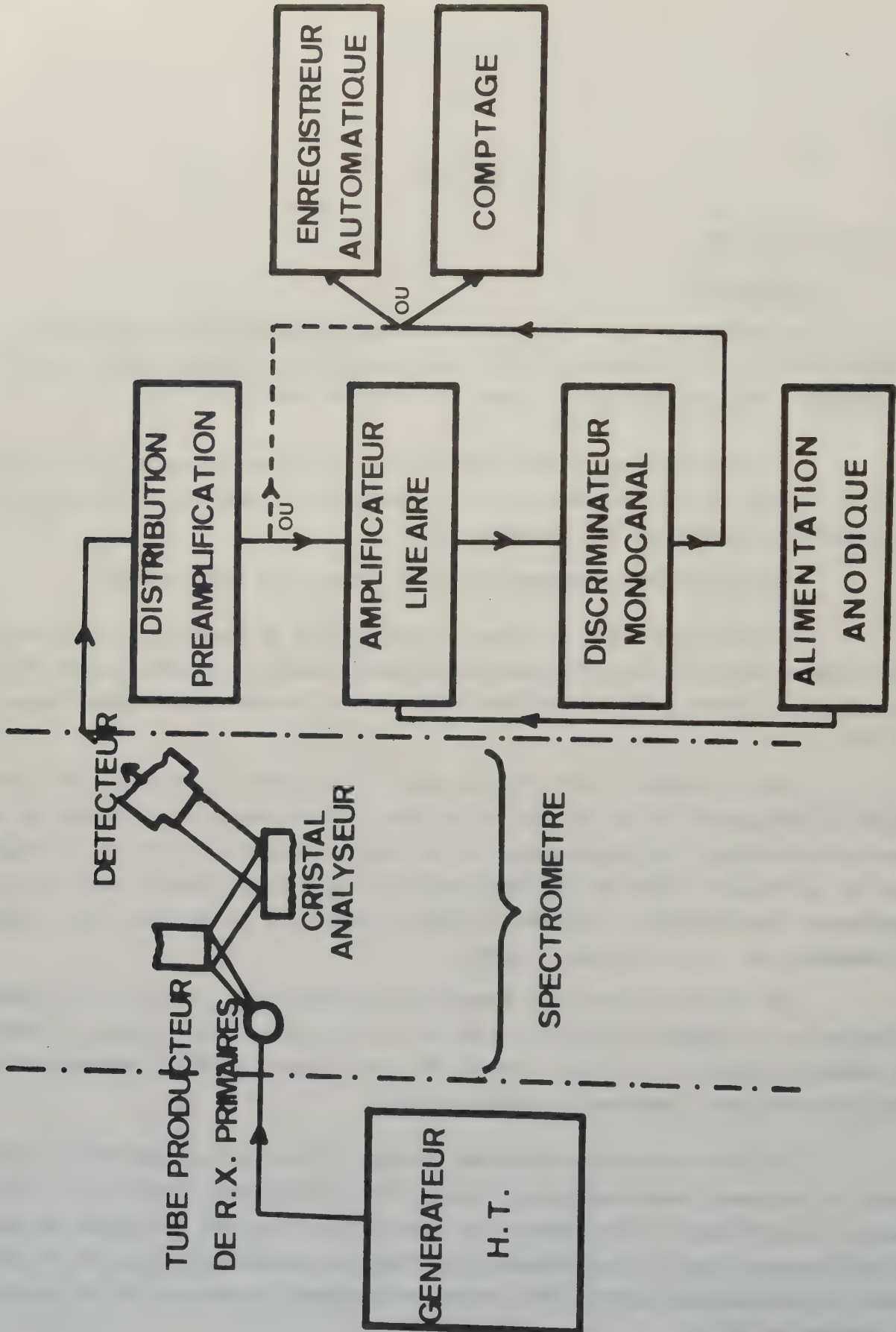


Fig. 38 - Ensemble de fluorescence X

délivrées par le compteur sont d'abord reçues dans une unité de distribution et de préamplification PW 1053. Elles sont ensuite amplifiées dans une unité d'amplification linéaire PW 4072/01 R, la tension anodique nécessaire pour l'amplification est délivrée par une unité d'alimentation PW 4029/01 R. Les impulsions amplifiées sont filtrées dans un discriminateur d'amplitude d'impulsions monocanal PW 4082/00 R, qui ne laisse passer que les impulsions comprises dans une "fenêtre" déterminée par l'utilisateur.

Une baie de circuits électronique PW 1051/30.

Les impulsions sortant du discriminateur sont finalement envoyées dans la baie PW 1051/30 qui comprend :

- un bloc échelle intégrateur
- un bloc d'alimentation haute tension, qui alimente notamment le compteur à scintillation
- un enregistreur automatique

1,2 - Performances

Nous avons remarqué à l'usage que le matériel dont nous disposions était sujet à des dérives importantes et imprévues, dont la cause n'a pu être déterminée. Ceci constitue bien sûr un handicap sérieux car l'établissement d'une courbe d'étalonnage devient très aléatoire. Pour limiter l'effet de cette dérive, nous utilisons comme grandeur analytique non pas le taux de comptage, donné par la raie caractéristique de l'élément étudié, mais le rapport de ce taux de comptage à celui obtenu avec un échantillon pris comme référence. Cette référence est semblable à l'échantillon analysé, et, en particulier, contient les mêmes éléments. Par exemple, dans le cas du dosage des aciers faiblement alliés, nous prenons comme référence l'étalon dans lequel la fraction massique de l'élément analysé est la plus importante. Pour les catalyseurs, nous avons pris comme référence une des perles étalons contenant 2 000 ppm de l'élément analysé.

La méthode des rapports que nous employons est dans la pratique proche de la méthode de l'étalon interne, tout en ayant un but différent. Elle lui est préférable dans ce cas particulier puisque tous les échantillons sont semblables, ce qui dispense de trouver et d'introduire les étalons internes appropriés aux éléments analysés. De plus, elle limite l'influence d'une dérive de la discrimination d'amplitude, les deux mesures se faisant sur le même élément.

Une justification particulièrement remarquable de la méthode des rapports a été apportée lors du remplacement du cristal scintillateur du compteur. Nous avons constaté que les courbes d'étalonnage pour les aciers faiblement alliés, tracées avec le cristal déclinant, n'ont pas changé lorsqu'on a employé le cristal neuf (après rempla-

cement), bien que le taux de comptage ait considérablement augmenté.

On est ainsi assuré d'une très bonne reproductibilité des mesures, ce qui constitue un avantage important sur la méthode classique (tracé de la courbe : taux de comptage en fonction de la fraction massique). En effet, quel que soit l'appareil utilisé, une dérive à long terme se produit inévitablement, et on doit donc retracer périodiquement les courbes d'étalonnage obtenues par la méthode classique. L'utilisateur est alors souvent tenté de faire cette vérification avec un nombre limité de points, introduisant ainsi une erreur importante qui est en contradiction avec les précautions généralement prises lors de la détermination de la courbe d'étalonnage.

La stratégie de comptage nous a été pratiquement imposée par l'appareillage dont nous disposons. En effet, les comptages à nombre de coups prédéterminés se fait sur 10 000 coups, le temps étant mesuré avec un chronomètre mécanique qui introduit une erreur appréciable. De ce fait, nous avons travaillé à temps prédéterminé en choisissant le temps de 32 secondes (les autres possibilités étant 16 et 64 secondes).

L'appareil dont nous disposons permet de faire tourner l'échantillon analysé pendant le comptage. Ceci atténue l'effet des hétérogénéités de l'échantillon.

2 - DOSAGE DU FER

2,1 - Détermination des conditions opératoires

Les conditions opératoires retenues pour le dosage du fer sont les suivantes :

- paramètres du tube producteur de RX donnant le meilleur rapport d'intensité pic/bruit de fond :

tension	:	46 KV
intensité	:	20 mA

- angles aux quels sont faits les mesures

On dose le fer en utilisant sa raie K_{α} , "réfléchie" par le cristal de fluorure de lithium sous l'angle $2\theta = 57,50^{\circ}$. Si on emploie la discrimination d'amplitude, le bruit de fond est pratiquement constant avant et après le pic ; on le mesure à l'angle $2\theta = 56,50^{\circ}$

- Discrimination d'amplitude

Pour le dosage du fer, le discriminateur d'amplitude est réglé comme suit :

atténuation	2
seuil	32 volts, fenêtre 32 volts

2,2 - Etude comparative des deux catalyseurs et des différents mélanges

Le Tableau 1 donne les moyennes des Y calculées avec trois étalons par catalyseurs pour les mélanges et les fractions massiques utilisés.

Nous étudions l'influence des deux catalyseurs en faisant le test de la différence des moyennes exposées dans le § 4,2 du chapitre 2. Pour les 20 couples de moyenne à tester, la table donne, pour une probabilité d'erreur de 5 %, un nombre minimum de 5, alors que le plus petit nombre du tableau est 6 (catalyseur RD 150 C). On conclut que les deux catalyseurs ont des résultats identiques, ce qui confirme la théorie, puisque ces catalyseurs ne diffèrent que par leur teneur en platine, élément dont les raies ne peuvent pas interférer avec celles du fer. Nous déterminerons la droite d'étalonnage pour le fer avec l'ensemble des résultats.

Nous avons étudié l'influence des mélanges, donc de la teneur en cuivre, sur le dosage du fer, en analysant les variances des 30 étalons contenant 2 000 ppm de fer. Les calculs donnent :

$$\begin{aligned} \text{variance du facteur contrôlé} \quad S_A^2 &= 219 \\ \text{variance de l'erreur résiduelle} \quad S_E^2 &= 153 \\ F_C &= \frac{S_A^2}{S_E^2} = 1,43 \end{aligned}$$

La variable de Snedecor, pour une probabilité d'erreur de 5 % est :

$$F_{t-0,05} = 2,76$$

Comme F_C est inférieur à $F_t = 0,05$, on conclut que le cuivre n'a pas d'influence sur le dosage du fer, dans le domaine de fraction massique du présent travail.

2,3 - Etude des résultats expérimentaux

Afin d'alléger la présentation de notre mémoire, nous ne donnerons pas les 120 valeurs du rapport Y utilisées pour tracer la droite d'étalonnage. Toutes les valeurs retenues sont dans les intervalles de confiance - pour une probabilité d'erreur de 1 % - définis autour des moyennes relatives aux différentes fractions massiques ; deux valeurs seulement sont hors des intervalles de confiance pour une probabilité d'erreur de 5 %. Ces résultats sont très cohérents.

Le Tableau 2 résume nos résultats expérimentaux et donne l'intervalle de confiance relatif des moyennes, calculé pour une probabilité d'erreur de 5 %, $\epsilon_{Yt,0,05}$. On remarquera que lorsque les nombres d'étalons sont les mêmes, l'intervalle de confiance augmente quand la fraction massique diminue. Ceci résulte, à notre avis, de la difficulté d'obtenir des mélanges à faible teneur parfaitement homogènes.

Dans l'ensemble, les intervalles de confiance restent petits, preuve d'une reproductibilité satisfaisante de la préparation des étalons. Il y a donc tout lieu

ppm fer	250	500	1 000	2 000	3 000	5 000	Différence:
Mélange							+ -
RD 150 C	0,196	0,303	0,540	1,014			1
3/1							
RD 150	0,206	0,324	0,546	1,003			3
RD 150 C	0,193	0,303	0,536	1,001			
2/1							
RD 150	0,200	0,318	0,541	1,004			4
RD 150 C		0,309	0,539	0,997	1,476	2,361	1
1/1							
RD 150		0,317	0,550	0,996	1,482	2,394	4
RD 150 C		0,303	0,532	1,003		2,376	2
1/2							
RD 150		0,314	0,548	0,985		2,345	2
RD 150 C				1,004	1,430	2,381	2
1/3							
RD 150				1,002	1,466	2,378	1
Moyenne	0,199	0,311	0,542	1,001	1,464	2,373	6 14 20

Tableau 1 - Dosage du fer

de penser que la préparation des échantillons n'introduit pas d'erreur importante.

: fraction :	nombre :	moyenne :	écart type :	écart type de la :	$\epsilon_Y t_{0,05}$:
massique :	d'échantillon :	$\bar{Y}$:	s_Y :	moyenne $s_{\bar{Y}}$:	
: 250 ppm :	12 :	: 0,199 :	: $< 7 \times 10^{-3}$:	: $< 2 \times 10^{-3}$:	: 2 % :
: 500 - :	24 :	: 0,311 :	: $< 9 \times 10^{-3}$:	: $< 2 \times 10^{-3}$:	: 1,2 % :
: 1000 - :	24 :	: 0,542 :	: $< 10 \times 10^{-3}$:	: $< 2,1 \times 10^{-3}$:	: 1 % :
: 2000 - :	30 :	: 1,001 :	: $< 13 \times 10^{-3}$:	: $< 2,3 \times 10^{-3}$:	: 0,5 % :
: 3000 - :	12 :	: 1,464 :	: $< 30 \times 10^{-3}$:	: $< 9 \times 10^{-3}$:	: 1,3 % :
: 5000 - :	18 :	: 2,373 :	: $< 41 \times 10^{-3}$:	: $< 10 \times 10^{-3}$:	: 0,9 % :

Tableau 2

2,4 - Droite d'étalonnage

La droite de régression déterminée avec les valeurs expérimentales a pour équation :

$$Y = 84 \times 10^{-3} + 0,458 \times 10^{-3} C$$

Les coordonnées du centre de gravité de cette droite sont :

$$\bar{X} = 1875 \text{ ppm}$$

$$\bar{Y} = 0,943$$

La Fig. 39 représente, pour une probabilité d'erreur de 5 %, l'ellipse de confiance liant la pente b et l'intersection avec l'axe des ordonnées a. Sans introduire d'erreur, nous pourrions prendre comme coefficients de la droite d'étalonnage assimilée à la droite de régression.

$$a = 80 \times 10^{-3}$$

$$b = 0,46 \times 10^{-3}$$

L'équation de la droite d'étalonnage, représentée dans la Fig. 40 s'écrit

$$Y = 8 \times 10^{-2} + 0,46 \times 10^{-3} C$$

La fraction massique du fer, exprimée en ppm, se déduit de la grandeur analytique Y par la relation :

$$C = \frac{Y - 0,08}{0,46 \times 10^{-3}}$$

Nous avons calculé, pour une probabilité d'erreur de 5 %, l'intervalle de confiance de la droite de régression. Les résultats sont donnés dans le Tableau 3.

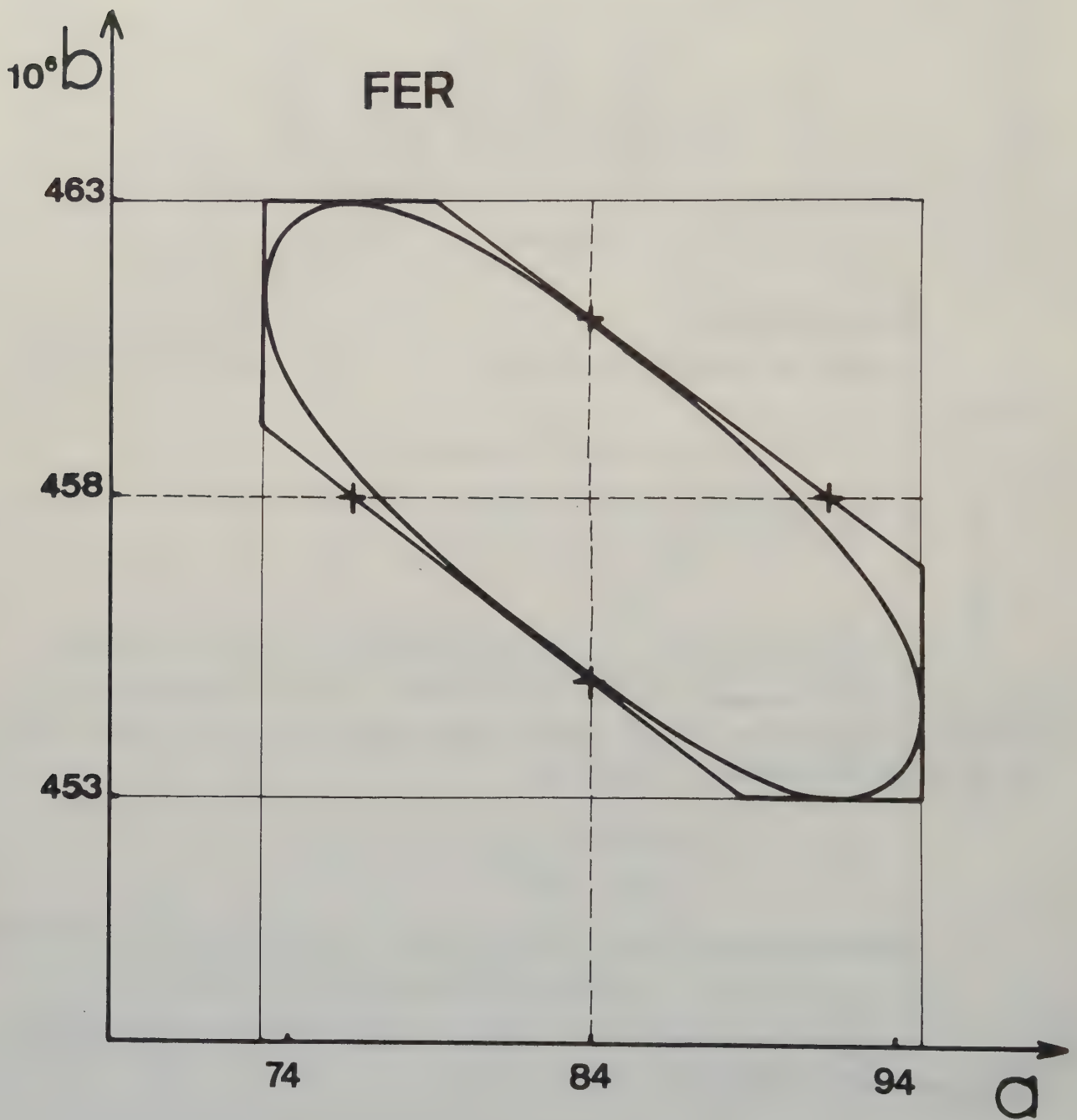


Fig. 39

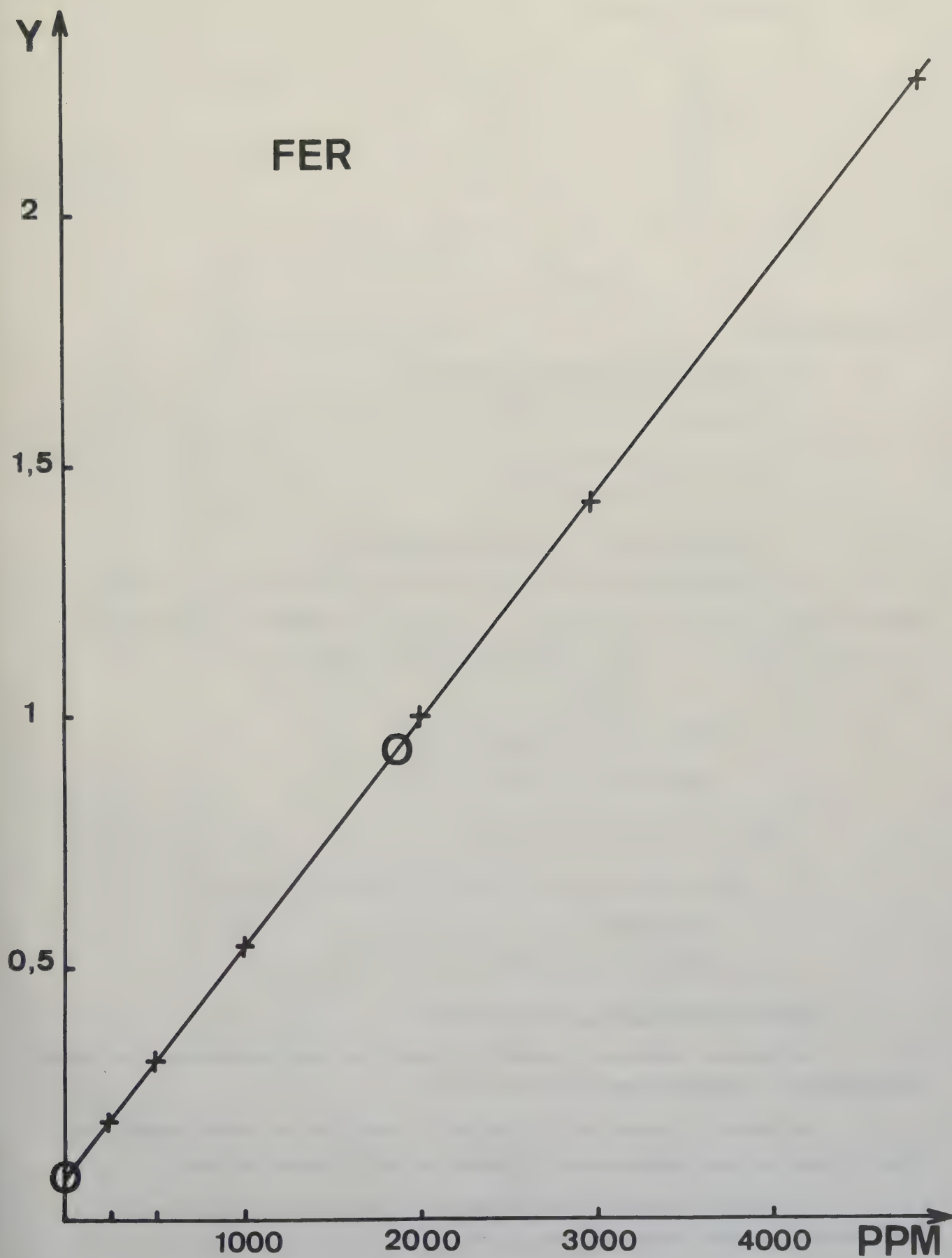


Fig.40 - Droite d'étalonnage du fer

:	:	:	:
:	Fraction massique	:	:
:	en ppm	ΔY	ΔC ppm
:	:	:	:
:	5 000	$< 16 \times 10^{-3}$	< 35
:	3 000	$< 9 \times 10^{-3}$	< 19
:	2 000	$< 7 \times 10^{-3}$	< 15
:	10000	$< 8 \times 10^{-3}$	< 17
:	500	$< 9 \times 10^{-3}$	< 20
:	250	$< 10 \times 10^{-3}$	< 22
:	0	$< 11 \times 10^{-3}$	< 24
:	:	:	:

Tableau 3

3 - DOSAGE DU ZINC

3,1 - Détermination des conditions opératoires

- paramètres du tube producteur de RX

tension 52 KV

intensité 18 mA

- angle aux quels sont faites les mesures

L'angle de réflexion de la raie K_{α} du zinc est $2\theta_{LiF} = 41,80^{\circ}$
Ainsi, la raie K_{α} du zinc est proche de la raie $L_{III\alpha}$ du tungstène ($2\theta_{LiF} = 42,99^{\circ}$)
et, malgré l'emploi de la discrimination d'amplitude, on doit faire une double correction de fond. Les angles aux quels a été mesuré le fond sont :

avant le pic $2\theta_{LiF} = 40,85^{\circ}$

après le pic $2\theta_{LiF} = 42,15^{\circ}$

- discrimination d'amplitude

Nous réglons la discrimination d'amplitude comme suit :

atténuation 2

seuil 17 volts, fenêtre 32 volts

3,2 - Etude comparative des deux catalyseurs

Le tableau 4 donne les moyenne des Y pour les deux catalyseurs, le nombre d'étalons étant le même que dans le cas du fer.

Le chiffre à tester est 9,5 (RD 150 C) alors que la valeur minimale doit être 5. Donc les deux catalyseurs n'influent pas sur le dosage du zinc.

L'étude de l'influence des mélanges est sans objet puisqu'aucun des éléments analysé ne peut interférer avec le zinc.

ppm zinc	250	500	1 000	2 000	3 000	5 000	Différence
Mélange							+
RD 150 C	0,125	0,265	0,522	1,037			2
3/1							
RD 150	0,130	0,267	0,515	1,005			2
RD 150 C	0,128	0,259	0,513	1,032			1,5
2/1							
RD 150	0,132	0,266	0,513	1,015			2,5
RD 150 C		0,260	0,513	1,032	1,469	2,405	1
1/1							
RD 150		0,261	0,515	1,022	1,480	2,408	4
RD 150 C		0,276	0,530	1,022		2,413	3
1/2							
RD 150		0,269	0,526	1,024		2,384	1
RD 150 C				1,058	1,546	2,408	2
1/3							
RD 150				1,031	1,491	2,421	1
Moyenne	0,129	0,265	0,519	1,027	1,497	2,407	9,5 : 10,5 : 20

Tableau 4 - Dosage du zinc

3,3 - Etude des résultats expérimentaux

Comme pour le dosage du fer, tous les Y sont dans les intervalles de confiance avec une probabilité d'erreur de 1 % et deux Y sont extérieurs aux intervalles de confiance avec une probabilité d'erreur de 5 %.

Le Tableau 5 résume nos résultats expérimentaux. On voit que ces résultats sont très proches de ceux obtenus avec le fer.

Teneur	nb d'échantillons	$\bar{Y}$	s_Y	$s_{\bar{Y}}$	ϵ_Y^t
250	12	0,129	$< 5 \times 10^{-3}$	$< 2 \times 10^{-3}$	$< 2,2 \%$
500	24	0,265	$< 7 \times 10^{-3}$	$< 2 \times 10^{-3}$	$< 1 \%$
1 000	24	0,519	$< 9 \times 10^{-3}$	$< 2 \times 10^{-3}$	$< 0,7 \%$
2 000	30	1,027	$< 21 \times 10^{-3}$	$< 4 \times 10^{-3}$	$< 0,8 \%$
3 000	12	1,497	$< 40 \times 10^{-3}$	$< 12 \times 10^{-3}$	$< 1,8 \%$
5 000	18	2,401	$< 40 \times 10^{-3}$	$< 10 \times 10^{-3}$	$< 0,9 \%$

Tableau 5

3,4 - Droite d'étalonnage

L'équation de la droite de régression est :

$$Y = 40 \times 10^{-3} + 0,479 \times 10^{-3} C$$

Les coordonnées du centre de gravité sont :

$$\bar{X} = 1875 \text{ ppm}$$

$$\bar{Y} = 0,937$$

L'ellipse de confiance pour a et b est représentée dans la Fig. 41. Nous prendrons comme coefficients de la droite d'étalonnage :

$$a = 4 \times 10^{-2}$$

$$b = 0,48 \times 10^{-3}$$

d'où l'équation de la droite d'étalonnage, Fig. 42.

$$Y = 4 \times 10^{-2} + 0,48 \times 10^{-3} C$$

et la relation donnant la fraction massique du zinc

$$C = \frac{Y - 4 \times 10^{-2}}{0,48 \times 10^{-3}}$$

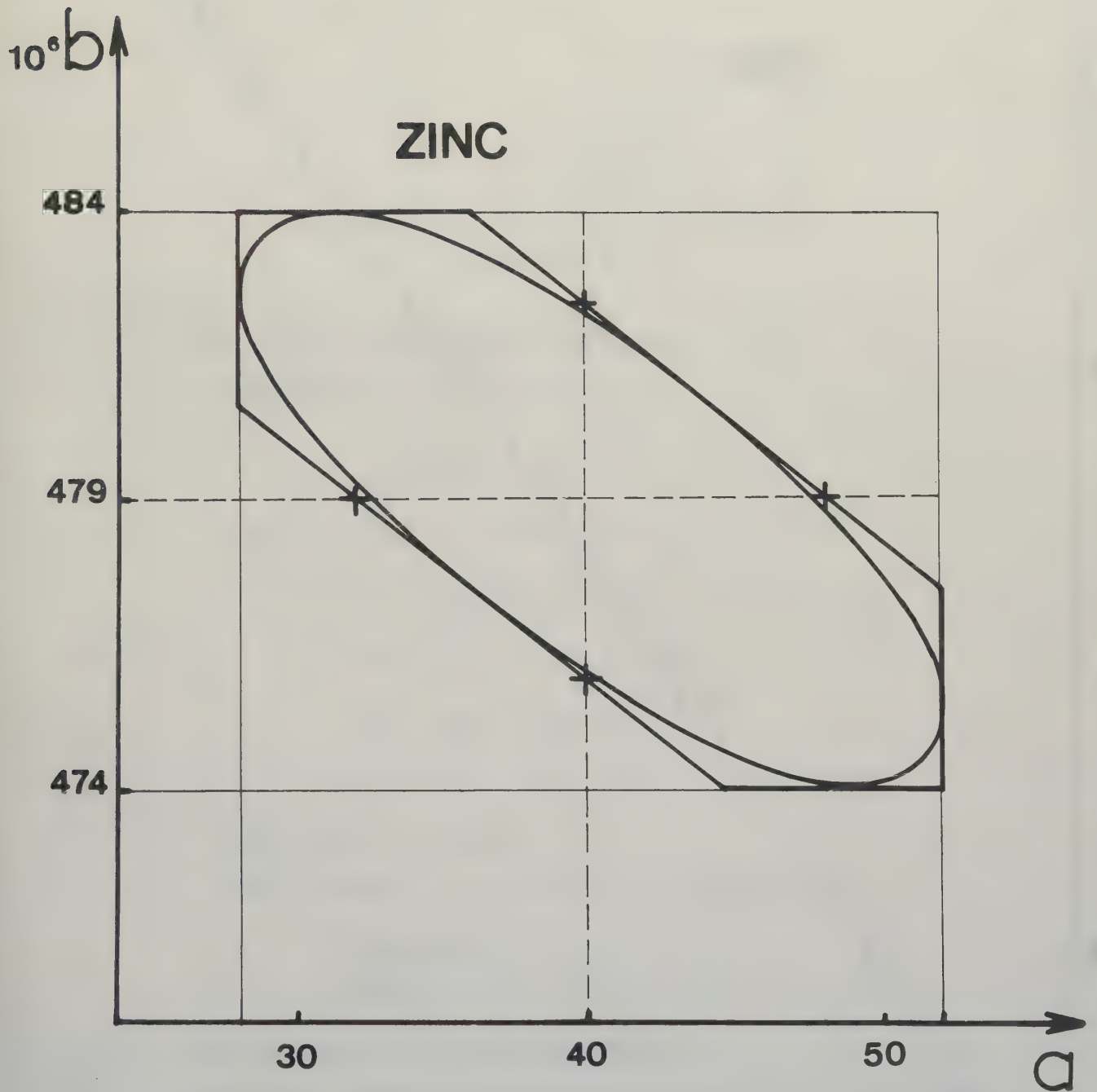


Fig. 41

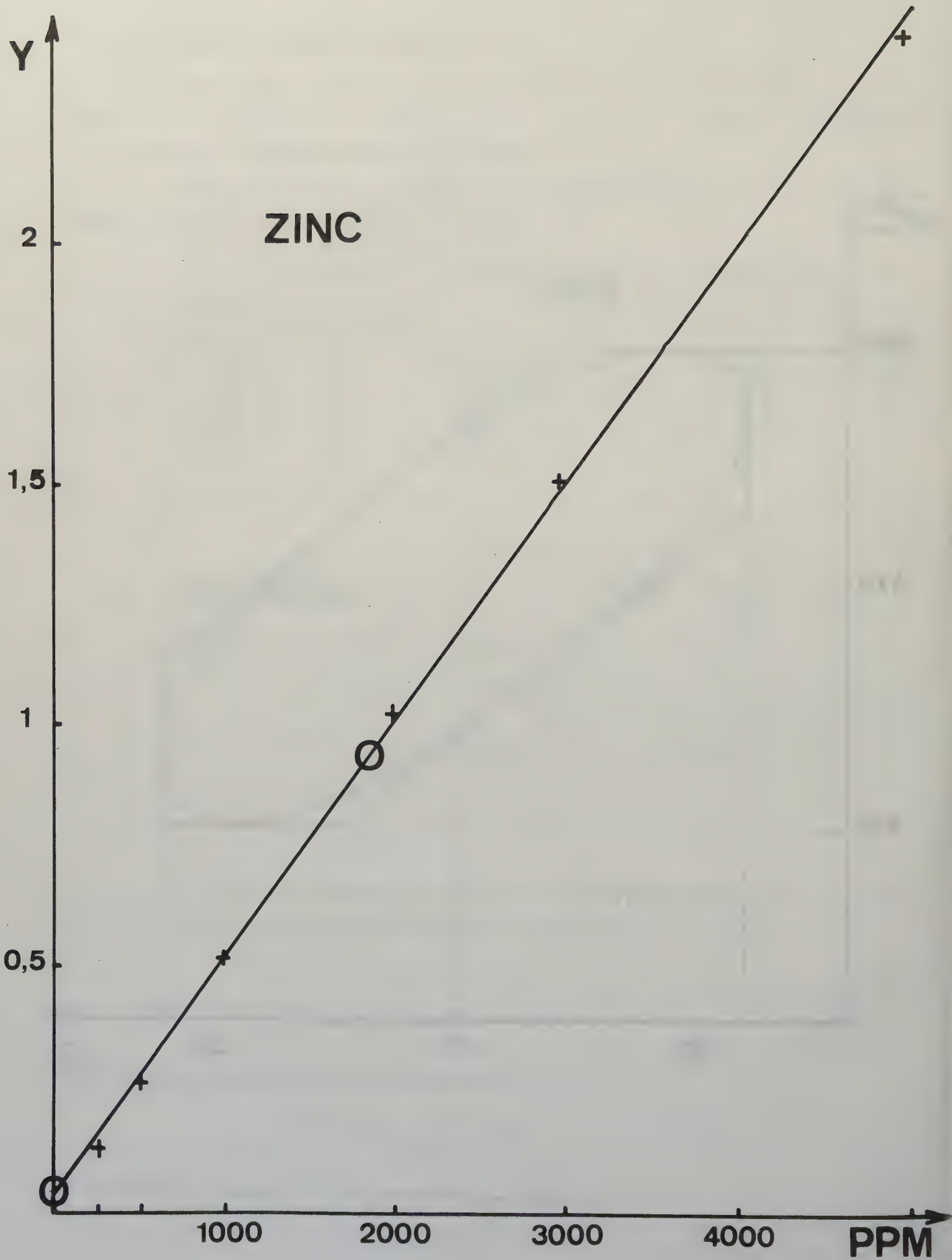


Fig. 42 - Droite d'étalonnage du zinc

On trouvera dans le Tableau 6 les intervalles de confiance de la droite d'étalonnage.

:	:	:	:
: Fraction massique	: ΔY	: ΔC ppm	:
: en ppm	:	:	:
:	:	:	:
: 5 000	: $< 17 \times 10^{-3}$	: < 34	:
: 3 000	: $< 9 \times 10^{-3}$	: < 19	:
: 2 000	: $< 8 \times 10^{-3}$	: < 16	:
: 1 000	: $< 9 \times 10^{-3}$	: < 18	:
: 500	: $< 10 \times 10^{-3}$	: < 21	:
: 250	: $< 11 \times 10^{-3}$	: < 23	:
: 0	: $< 12 \times 10^{-3}$	: < 24	:
:	:	:	:

Tableau 6

4 - DOSAGE DU CUIVRE

4,1 - Détermination des conditions opératoires

- paramètres du tube producteur de RX

tension : 50 KV
intensité : 20 mA

- angles aux quels sont faites les mesures

La raie K_{α} du cuivre est réfléchiée sous l'angle $2\theta_{LiF} = 45^{\circ}$. Comme pour le zinc, la raie $L_{III\alpha}$ du tungstène gêne et on est obligé de faire une double correction de fond. Nous avons mesuré le fond aux angles.

$$2\theta_{LiF} = 44,2^{\circ} \text{ avant le pic}$$

$$2\theta_{LiF} = 46^{\circ} \text{ après le pic}$$

- discrimination d'amplitude

Notre réglage de la discrimination d'amplitude est :

Atténuation : 2
seuil 12 volts , fenêtre 32 volts

4,2 - Etude comparative des deux catalyseurs

Le Tableau 7 donne les moyennes des Y, toujours pour 120 étalons.

Le plus petit chiffre des différences est 7 (RD 150).

Les catalyseurs n'ont pas d'influence sur le dosage du cuivre.

L'analyse de la variance pour l'étude de l'influence des mélanges donne :

ppm cuivre		250	500	1 000	2 000	3 000	5 000	Différence	
Mélange								+	-
RD 150 C	3/1				1,002	1,507	2,536	2	
RD 150					1,006	1,488	2,416	1	
RD 150 C	2/1		0,242	0,491	0,983		2,444	3	
RD 150			0,241	0,497	0,969		2,329	1	
RD 150 C	1/1		0,247	0,491	1,014	1,416	2,420	4	
RD 150			0,235	0,477	0,982	1,413	2,496	1	
RD 150 C	1/2	0,116	0,245	0,483	1,036			2	
RD 150		0,108	0,247	0,485	1,021			2	
RD 150 C	1/3	0,111	0,239	0,500	0,988			2	
RD 150		0,107	0,245	0,492	1,019			2	
Moyenne		0,110	0,243	0,490	1,002	1,456	2,440	13	7
								20	

Tableau 7 - Dosage du cuivre

variance du facteur étudié $S_A^2 = 1250$

variance de l'erreur résiduelle $S_E^2 = 475$

$$F_C = \frac{S_A^2}{S_E^2} = 2,63$$

Comme pour le dosage du fer, la variable de Snedecor ($F_{t-0,05} = 2,76$) est supérieure à F_C ; donc le fer n'influe pas le dosage du cuivre. Ce résultats était prévisible puisque le cuivre n'a pas d'influence sur le dosage du fer.

On remarquera que les variances sont plus élevées que dans le cas du fer, preuve d'une plus grande dispersion des résultats.

4,3 - Etude des résultats expérimentaux

De même que pour le fer et le zinc, tous nos résultats sont dans les intervalles de confiance pour une probabilité d'erreur de 1 % et deux Y sont extérieurs aux intervalles de confiance pour une probabilité d'erreur de 5 %.

Nos résultats sont résumés dans le Tableau 8. Les intervalles de confiance relatifs des moyennes sont supérieurs à ceux obtenus avec le fer et le zinc, ce qui confirme notre remarque du paragraphe précédent. Ils restent cependant très acceptables, compte tenu des fractions massiques.

: Teneur :	nb :	$\bar{Y}$:	s_Y :	$s_{\bar{Y}}$:	$\epsilon_{\bar{Y}t}$:
: ppm :	d'échantillons :	:	:	:	:
: 250 :	12 :	: 0,110 :	: 6×10^{-3} :	: 2×10^{-3} :	: < 3 % :
: 500 :	24 :	: 0,243 :	: 7×10^{-3} :	: 2×10^{-3} :	: < 1,3 % :
: 1 000 :	24 :	: 0,490 :	: 13×10^{-3} :	: 3×10^{-3} :	: < 1,1 % :
: 2 000 :	30 :	: 1,002 :	: 26×10^{-3} :	: 5×10^{-3} :	: < 1 % :
: 3 000 :	12 :	: 1,456 :	: 52×10^{-3} :	: 16×10^{-3} :	: < 2,4 % :
: 5 000 :	18 :	: 2,440 :	: 193×10^{-3} :	: 23×10^{-3} :	: < 2 % :
: :	:	:	:	:	:

Tableau 8

4,4 - Droite d'étalonnage

L'équation de la droite de régression est :

$$Y = 3 \times 10^{-3} + 0,489 \times 10^{-3} C$$

Les coordonnées du centre de gravité sont :

$$\bar{X} = 1875 \text{ ppm}$$

$$\bar{Y} = 0,920$$

La Fig. 43 donne l'ellipse de confiance pour a et b. Nous pouvons prendre

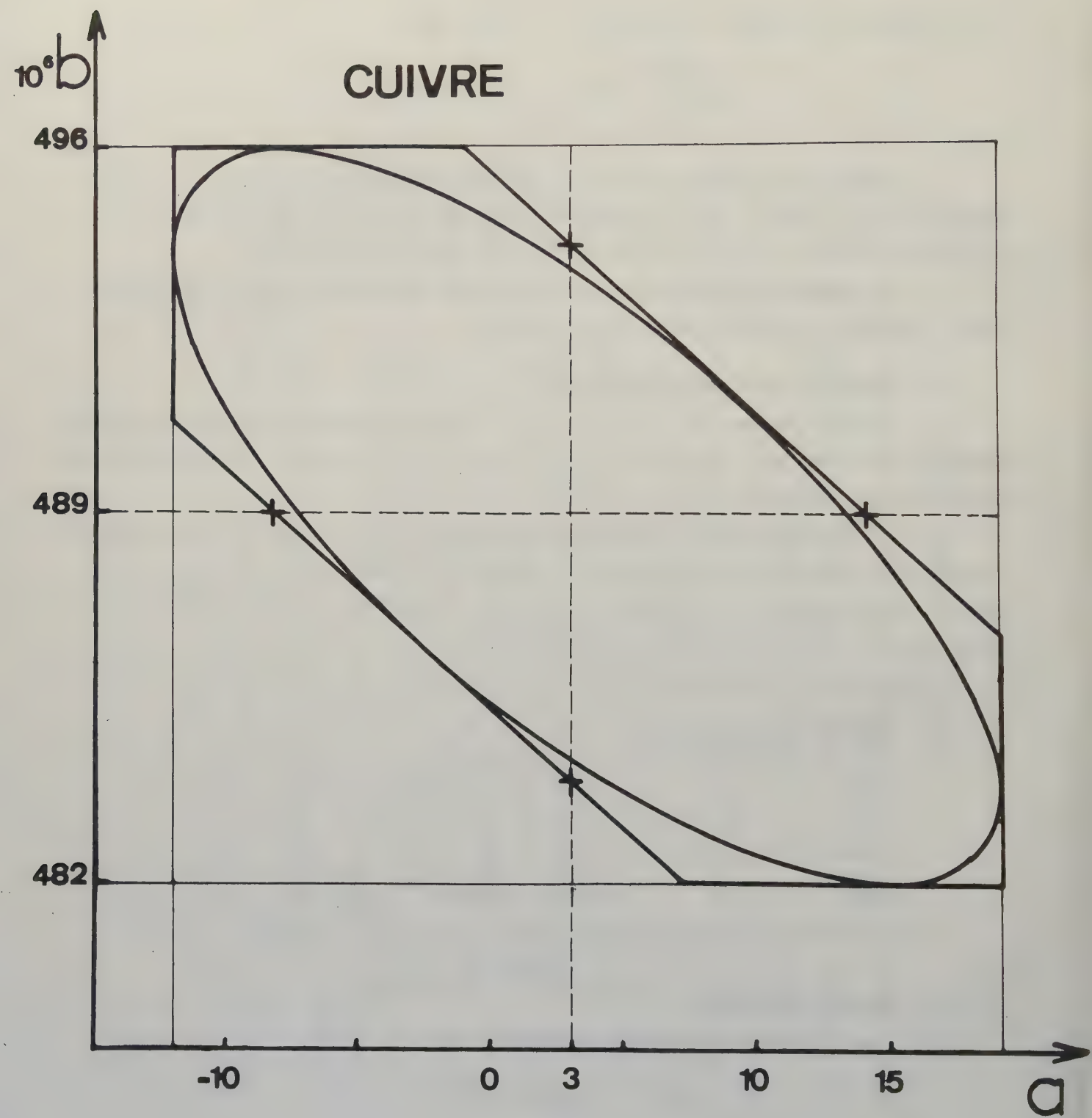


Fig. 43

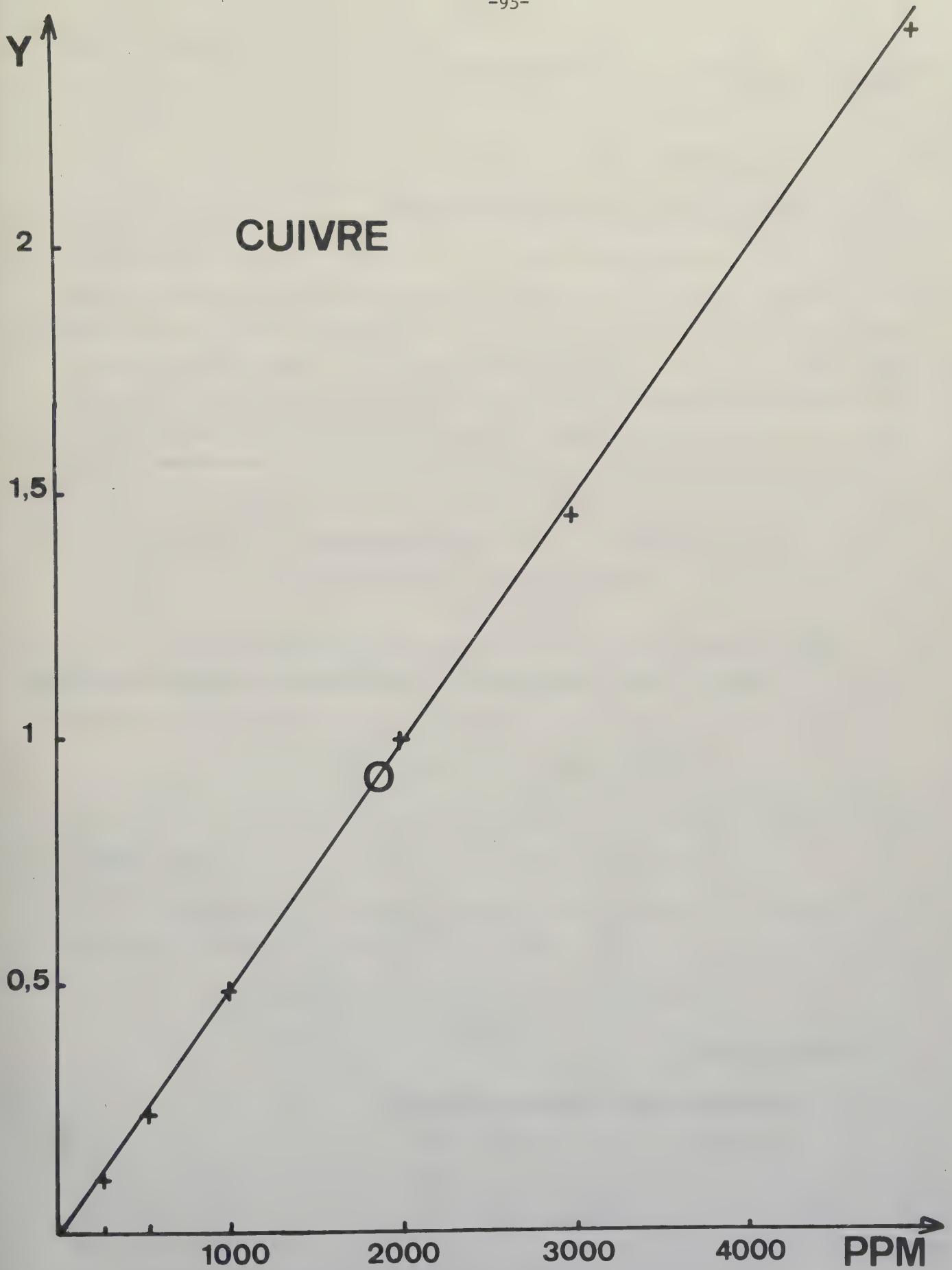


Fig. 44 - Droite d'étalonnage

comme coefficients de la droite d'étalonnage

$$a \neq 0$$

$$b = 0,49 \times 10^{-3}$$

L'équation de la droite d'étalonnage sera

$$Y = 0,49 \times 10^{-3} C$$

Cette droite est représentée dans la Fig. 44. Contrairement aux droites d'étalonnage du fer et du zinc, la droite d'étalonnage du cuivre passe par l'origine. Ceci est dû au fait que le bruit de fond corrigé (par la demi somme des bruits de fond mesurés) est identique au bruit de fond réel dans le cas du cuivre et en diffère dans le cas du fer et du zinc. Cette différence, qui n'influe pas sur la précision des droites d'étalonnage, reste faible, comme le montre les valeurs très proches des pentes des trois droites.

La relation donnant la fraction massique du cuivre s'écrira :

$$C = \frac{Y}{0,49 \times 10^{-3}}$$

Le Tableau 9 donne les intervalles de confiance de la droite d'étalonnage.

:	:	:	:
: Fraction massique	: ΔY	: ΔC ppm	:
: en ppm	:	:	:
:	:	:	:
: 5 000	: < 17×10^{-3}	: < 34	:
: 3 000	: < 9×10^{-3}	: < 19	:
: 2 000	: < 8×10^{-3}	: < 16	:
: 1 000	: < 9×10^{-3}	: < 18	:
: 500	: < 10×10^{-3}	: < 21	:
: 250	: < 11×10^{-3}	: < 23	:
: 0	: < 12×10^{-3}	: < 24	:
:	:	:	:

Tableau 9

5 - DOSAGE DU PLOMB

5,1 - Détermination des conditions opératoires

- paramètres du tube producteur de RX

tension : 54 KV

intensité : 18 mA

- angles aux quels sont faites les mesures

Comme nous l'avons déjà signalé dans le Chapitre III au § 4,1, nous do-

sons le plomb par raie $L_{II\beta_1}$ réfléchi sous l'angle $2\theta_{LiF} = 28,22^\circ$. Le choix des angles pour le bruit de fond s'est avéré particulièrement délicat. Avant la raie $L_{II\beta_1}$ du plomb, les raies L du platine donnent un fond variable suivant le catalyseur étudié. Les résultats des deux catalyseurs sont alors trop différents pour qu'on puisse tracer une seule droite d'étalonnage, comme nous le désirions. Nous avons donc mesuré le bruit de fond après le pic. La simple correction du bruit de fond, en prenant sa valeur minimale après le pic du plomb, n'est cependant pas suffisante. Pour obtenir une droite, on doit en effet faire une correction du bruit de fond à l'emplacement du pic. Nous avons estimé ce bruit de fond en multipliant le bruit de fond mesuré à l'angle $2\theta_{LiF} = 29,5^\circ$ par le facteur correctif $k = 1,14$. Ce facteur correctif, valable pour les deux catalyseurs, a été déterminé à l'aide de perles réalisées avec les catalyseurs neufs.

- discrimination d'amplitude

Le réglage de la discrimination d'amplitude est :

atténuation 2

seuil 30 volts , fenêtre 32 volts

5,2 - Etude comparative des deux catalyseurs et des différents mélanges

Nous avons utilisé pour notre étude du dosage du plomb et de l'arsenic 192 étalons. Le tableau 10 donne les moyennes obtenues avec les deux catalyseurs.

Pour les 32 couples de moyenne, le chiffre minimal donné par la table est 9 (probabilité d'erreur de 5 %) alors que la plus petite valeur du tableau est 10,5 (RD 150). Donc les deux catalyseurs n'ont pas d'influence sur la droite d'étalonnage. Ceci justifie la correction de fond que nous faisons.

L'étude de l'influence de l'arsenic par l'analyse de la variance des 36 étalons à 2 000 ppm donne les résultats suivants :

variance du facteur étudié	$S_A^2 = 10\,530$
variance de l'erreur résiduelle	$S_E^2 = 403$

$$F_C = \frac{S_A^2}{S_E^2} = 26,1$$

Pour 36 valeurs et 6 mélanges, la variable de Snedecor est $F_{t-0,05} = 2,53$. On conclut donc à une influence de l'arsenic sur le dosage du plomb. Cette conclusion doit être, à notre avis, nuancée. En effet, l'étude du Tableau 11 donnant les moyennes des Y pour les différents mélanges, entraîne deux remarques.

ppm plomb	250	500	666	750	1 000	1 500	1 666	2 000	2 500	3 000	4 000	5 000	6 000	Diffé- rence
Mélange														
RD 150 C		0,273			0,525			1,029		1,483		2,362		5
AS		0,259			0,512			0,989		1,450		2,335		
RD 150 C				0,396		0,795		1,057		1,536		2,368	2,748	2,5
1/3				0,401		0,793		1,057		1,370		2,372	2,757	3,5
RD 150 C		0,281			0,522			1,018			1,993	2,378		4
RD 150		0,280			0,528			1,012			1,980	2,350		1
RD 150 C		0,257			0,499			1,006		1,416		2,281		5
1/1		0,249			0,497			0,976		1,390		2,184		
RD 150 C	0,124	0,255			0,488			0,942	1,157					2
2/1	0,128	0,247			0,497			0,951	1,142					3
RD 150 C	0,126	0,256	0,336		0,502		0,806	0,953						3
3/1	0,127	0,258	0,339		0,497		0,789	0,919						3
Moyenne	0,126	0,261	0,337	0,398	0,507	0,794	0,797	0,992	1,149	1,454	1,986	2,529	2,749	21,5:10,5:32

Tableau 10 - Dosage du plomb

Tout d'abord, pour les étalons à 2 000 ppm, la moyenne du mélange sans arsenic, qui devrait être la plus élevée, est anormalement basse par rapport aux moyennes des mélanges 1/3 et 1/2. D'autre part, c'est avec les étalons à 2 000 ppm que les différences sont les plus importantes alors qu'elles sont moins nettes dans le cas des autres fractions massiques. Pour ces raisons, nous pensons que l'influence de l'arsenic est limitée et nous l'avons négligée pour le tracé de la droite d'étalonnage.

	ppm						
plomb	250	500	1 000	2 000	3 000	5 000	
Mélange							
sans AS		0,266	0,518	1,009	1,466	2,348	
1/3				1,044	1,453	2,370	
2/3		0,280	0,524	1,015		2,359	
1/1		0,253	0,498	0,991	1,398	2,233	
2/1	0,126	0,251	0,492	0,946			
3/1	0,127	0,257	0,499	0,936			

Tableau 11

5,3- Etude des résultats expérimentaux

Tous les Y utilisés pour le dosage du plomb sont dans les intervalles de confiance avec une probabilité d'erreur de 1 %, un seul résultat est à l'extérieur des intervalles de confiance avec une probabilité d'erreur de 5 %.

Le tableau 12 résume nos résultats expérimentaux pour les principales fractions massiques. On constate que la dispersion de ces résultats est plus grande que pour les précédents éléments. Ceci résulte de l'influence de l'arsenic, mais aussi des difficultés rencontrées pour réaliser des étalons dans lesquels la répartition du plomb est homogène (Chapitre 3 § 4,3).

Fraction massique ppm	nb d'échantillons	$\bar{Y}$	s_Y	$s_{\bar{Y}}$	$\epsilon \frac{t}{\bar{Y}}$
250	12	0,126	$< 5 \times 10^{-3}$	$< 2 \times 10^{-3}$	$< 2,2 \%$
500	30	0,261	$< 14 \times 10^{-3}$	$< 6 \times 10^{-3}$	$< 4,1 \%$
1 000	30	0,507	$< 16 \times 10^{-3}$	$< 3 \times 10^{-3}$	$< 1,1 \%$
2 000	36	0,992	$< 46 \times 10^{-3}$	$< 8 \times 10^{-3}$	$< 1,6 \%$
3 000	18	1,458	$< 55 \times 10^{-3}$	$< 13 \times 10^{-3}$	$< 1,9 \%$
5 000	24	2,329	$< 85 \times 10^{-3}$	$< 17 \times 10^{-3}$	$< 1,5 \%$

Tableau 12

5,4 - Droite d'étalonnage

L'équation de la droite de régression est :

$$Y = 47 \times 10^{-3} + 0,461 \times 10^{-3} C$$

Les coordonnées du centre de gravité de la droite sont :

$$\bar{C} = 2065 \text{ ppm}$$

$$\bar{Y} = 0,999$$

L'ellipse de confiance pour a et b est représentée dans la Fig. 45. Nous prendrons comme coefficients de la droite d'étalonnage :

$$a = 50 \times 10^{-3}$$

$$b = 0,46 \times 10^{-3}$$

d'où l'équation de la droite de régression représentée dans la Fig. 46.

$$Y = 5 \times 10^{-2} + 0,46 \times 10^{-3} C$$

La fraction massique du plomb se déduit de la grandeur analytique Y par la relation :

$$C = \frac{Y - 0,05}{0,46 \times 10^{-3}}$$

Le Tableau 13 donne les intervalles de confiance de la droite de régression du plomb pour les principales fractions massiques utilisées.

:	:	:	:
: Fraction massique :	ΔY	ΔC ppm :	:
: en ppm :	:	:	:
-----	-----	-----	-----
: 5 000 :	: < 20 x 10 ⁻³ :	: < 42 :	:
: 3 000 :	: < 11 x 10 ⁻³ :	: < 24 :	:
: 2 000 :	: < 10 x 10 ⁻³ :	: < 21 :	:
: 1 000 :	: < 12 x 10 ⁻³ :	: < 25 :	:
: 500 :	: < 13 x 10 ⁻³ :	: < 29 :	:
: 250 :	: < 15 x 10 ⁻³ :	: < 31 :	:
: 0 :	: < 16 x 10 ⁻³ :	: < 33 :	:
:	:	:	:

Tableau 13

6 - DOSAGE DE L'ARSENIC

6,1 - Détermination des conditions opératoires

- paramètres du tube producteur de RX

Le plomb et l'arsenic étant analysés ensemble, nous conservons le même réglage que pour le dosage du plomb, soit :

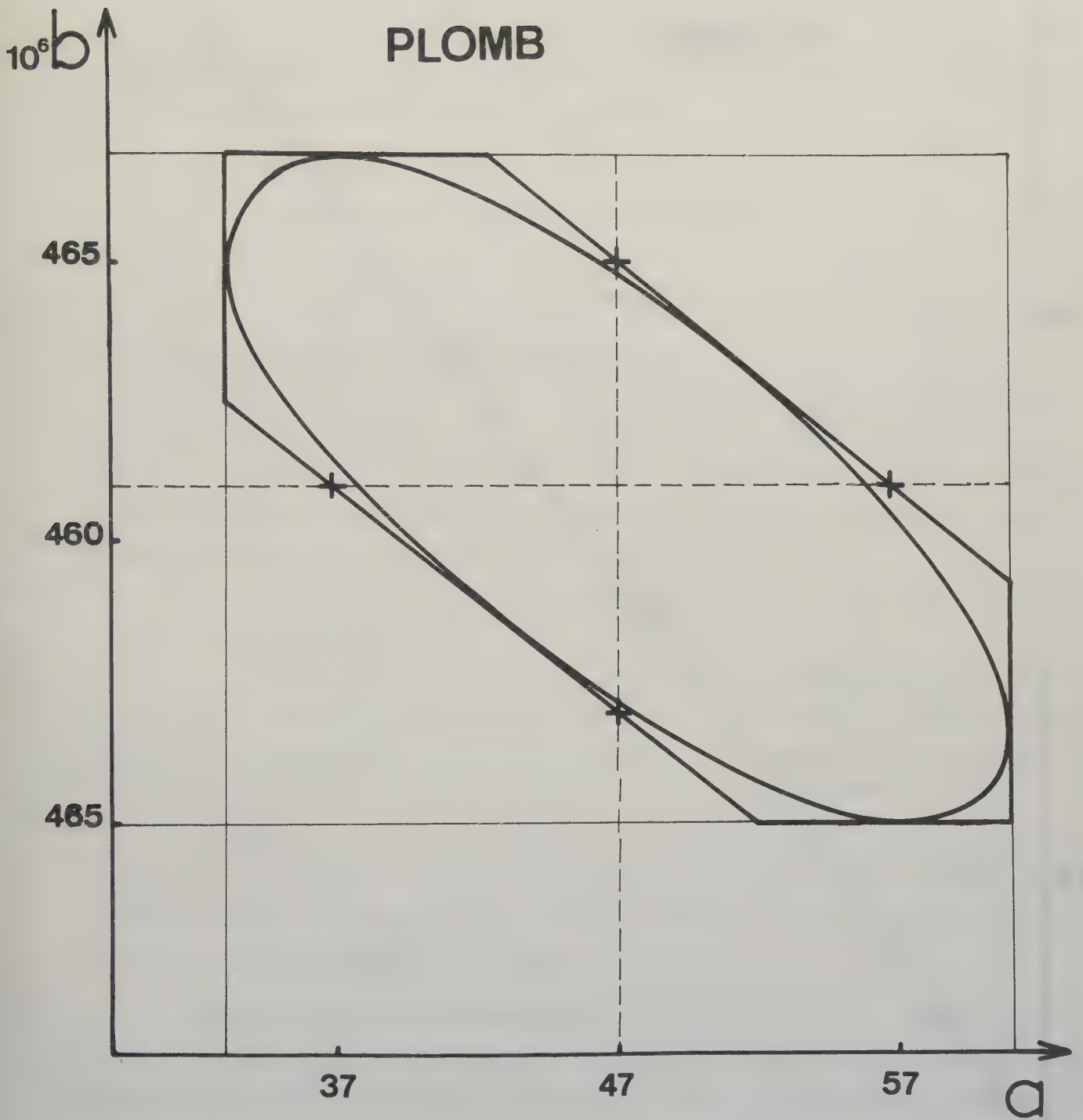


Fig. 45

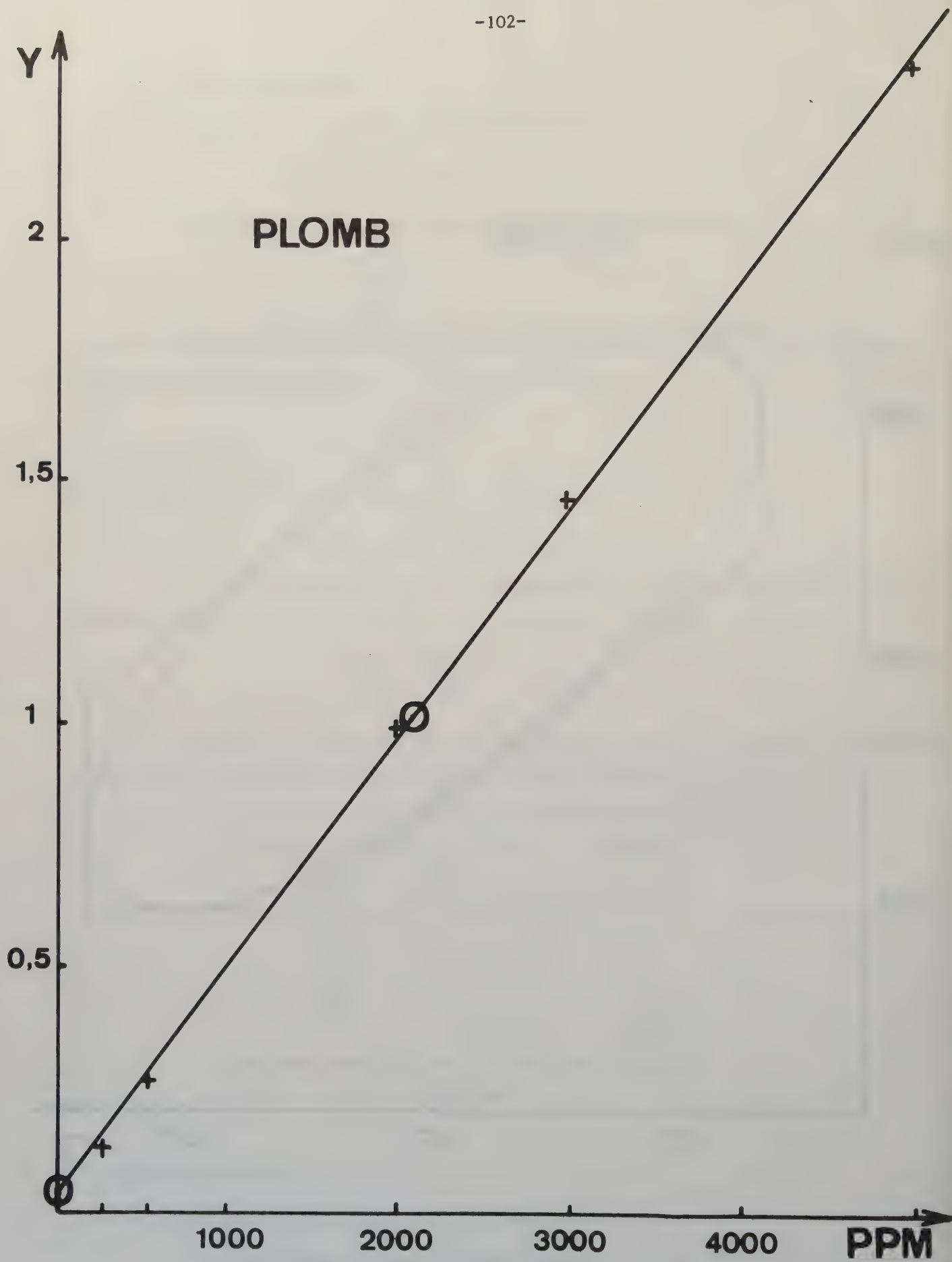


Fig. 46 - Droite d'étalonnage du Plomb

tension 54 KV

intensité 18 mA

- angles aux quels sont faites les mesures

La raie commune Pb $L_{III\alpha}$ et As K_{α} est réfléchié à l'angle $2\theta_{LiF} = 33,98^{\circ}$. Pour la détermination du bruit de fond, on ne peut faire de double correction en raison des raies L du platine situées avant le pic. Nous mesurons le bruit de fond après le pic à l'angle $2\theta_{LiF} = 35,1^{\circ}$

- Discrimination d'amplitude

Le réglage de la discrimination d'amplitude est :

Atténuation 2

seuil 30 volts, fenêtre 32 volts

6,2 - Etude comparative des deux catalyseurs

Pour le dosage de l'arsenic, nous avons utilisé 192 étalons. La grandeur analytique que nous avons choisie est le rapport R de l'intensité de la raie commune à celle de la raie $L_{II\beta_1}$ du plomb. La droite d'étalonnage que nous traçons donne la proportion M d'arsenic par rapport au plomb en fonction de R. Avec les six mélanges que nous avons réalisés, les valeurs de M sont :

mélange sans arsenic	:	M = 0	
mélange 1/3	:	M = 0,33	
mélange 1/2	:	M = 0,5	la connaissance de la teneur
mélange 1/1	:	M = 1	en plomb et de la valeur de la
mélange 2/1	:	M = 2	proportion M permet de calcu-
mélange 3/1	:	M = 3	ler la teneur en arsenic.

Le Tableau 14 donne les moyennes de nos résultats pour l'étude de l'influence des catalyseurs; La plus petite somme, égale à 12 (RD 150) est supérieure à la valeur minimale de la table (= 9). Avec la correction du bruit de fond que nous faisons, le platine ne gêne pas le dosage de l'arsenic.

6,3 - Etude des résultats expérimentaux

Sur l'ensemble des valeurs de R, quatre sont extérieures à l'intervalle de confiance pour une probabilité d'erreur de 5 % tout en restant dans l'intervalle de confiance pour une probabilité d'erreur de 1 %.

Le Tableau 15 résume nos résultats. La reproductibilité de la préparation des étalons est satisfaisante.

	ppm	250	500	666	750	1 000	1 500	1 666	2 000	2 500	3 000	4 000	5 000	6 000	Diffé-
	plomb:														rence
Mélange															
RD 150 C			0,786			0,801			0,817		0,805		0,805		
AS			0,807			0,808			0,825		0,824		0,817		5
RD 150 C					1,325		1,312		1,322		1,344		1,390	1,326	3
RD 150					1,307		1,314		1,339		1,370		1,382	1,319	3
RD 150 C			1,524			1,591			1,649			1,543	1,628		2
RD 150			1,523			1,607			1,670			1,540	1,689		3
RD 150 C			2,536			2,578			2,575		2,606		2,451		3
RD 150			2,599			2,488			2,504		2,603		2,595		2
RD 150 C		4,302	4,194			4,404			4,623	4,011					3
RD 150		4,115	4,332			4,218			4,584	4,138					2
RD 150 C		6,058	5,675	5,515		5,783		5,688	6,131						4
RD 150		6,055	5,578	5,416		5,791		5,862	5,861						2
															20 : 12
															32

Tableau 14 - Dosage de l'arsenic

Mélange	nombre	$\bar{R}$	s_R	$s_{\bar{R}}$	$\epsilon_{\bar{R}}^t$	
M =	d'échantillons					
0	30	0,810	$< 21 \times 10^{-3}$	$< 4 \times 10^{-3}$	$< 1 \%$	
0,33	36	1,338	$< 38 \times 10^{-3}$	$< 7 \times 10^{-3}$	$< 1 \%$	
0,5	30	1,594	$< 71 \times 10^{-3}$	$< 13 \times 10^{-3}$	$< 1,7 \%$	
1	30	2,554	$< 124 \times 10^{-3}$	$< 23 \times 10^{-3}$	$< 2,1 \%$	
2	30	4,292	$< 227 \times 10^{-3}$	$< 43 \times 10^{-3}$	$< 2 \%$	
3	36	5,784	$< 271 \times 10^{-3}$	$< 46 \times 10^{-3}$	$< 1,6 \%$	

Tableau 15

6,4 - Droite de régression

L'équation de la droite de régression est :

$$R = 0,809 + 1,682 M$$

Les coordonnées du centre de gravité de la droite sont :

$$\bar{M} = 1,389$$

$$\bar{R} = 3,146$$

La Fig. 48 représente l'ellipse de confiance pour a et b ; nous prendrons pour la droite d'étalonnage :

$$b = 1,68$$

$$a = 0,81$$

d'où l'équation de la droite d'étalonnage représentée dans la Fig. 49.

$$R = 0,81 + 1,68 M$$

Pour déterminer la teneur en arsenic, on multipliera donc la teneur en plomb par le rapport :

$$M = \frac{R - 0,81}{1,68}$$

Le Tableau 16 donne les erreurs sur la détermination de la droite de régression.

R	ΔR	ΔM	
0	$< 0,059$	$< 0,035$	
0,33	$< 0,050$	$< 0,030$	
0,5	$< 0,046$	$< 0,027$	
1	$< 0,036$	$< 0,022$	
2	$< 0,040$	$< 0,024$	
3	$< 0,066$	$< 0,039$	

Remarque : puisqu'on peut tracer une droite d'étalonnage, on conclut que la préparation des échantillons n'entraîne pas de perte de l'arsenic par évaporation, comme on pourrait le craindre.

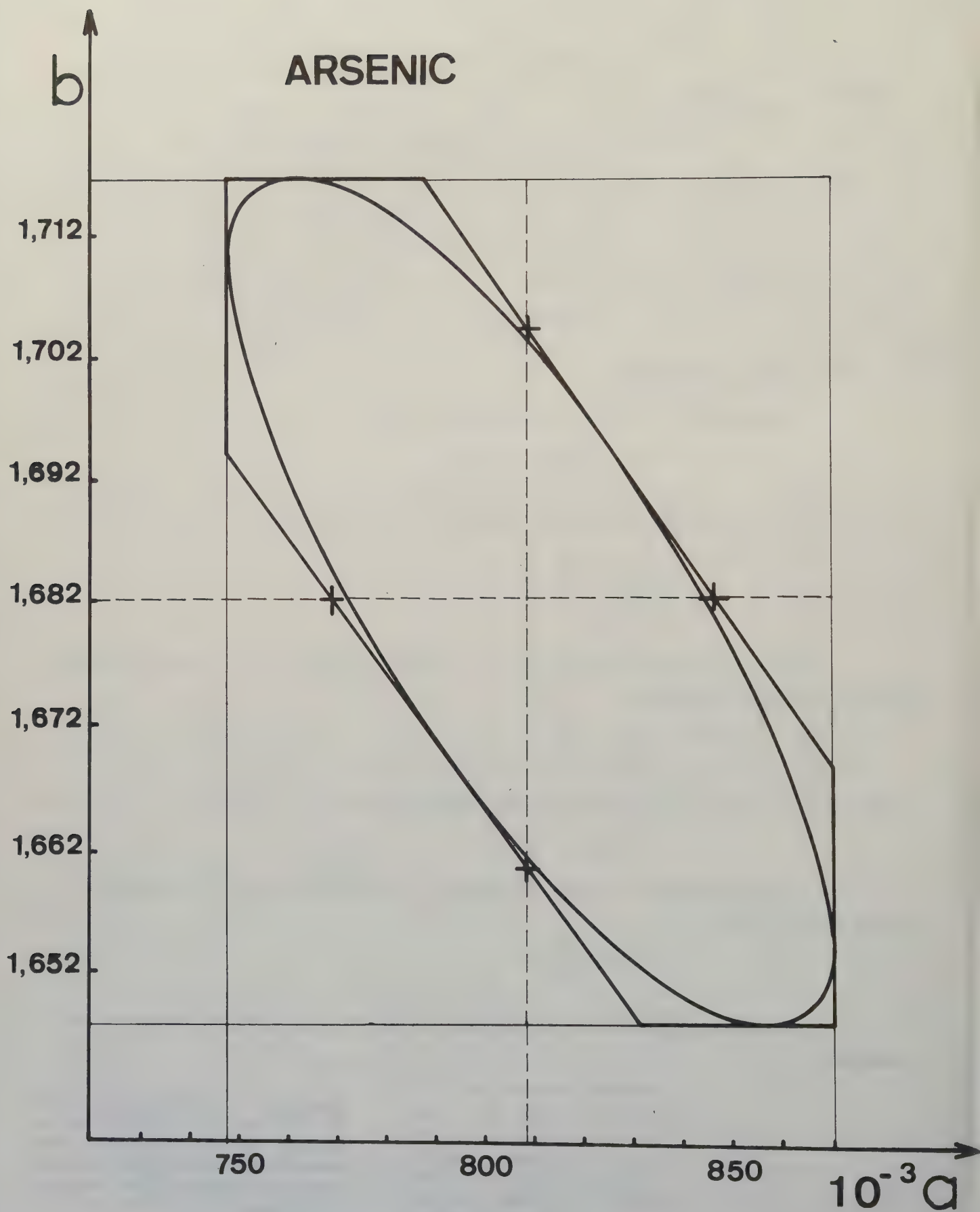


Fig. 48

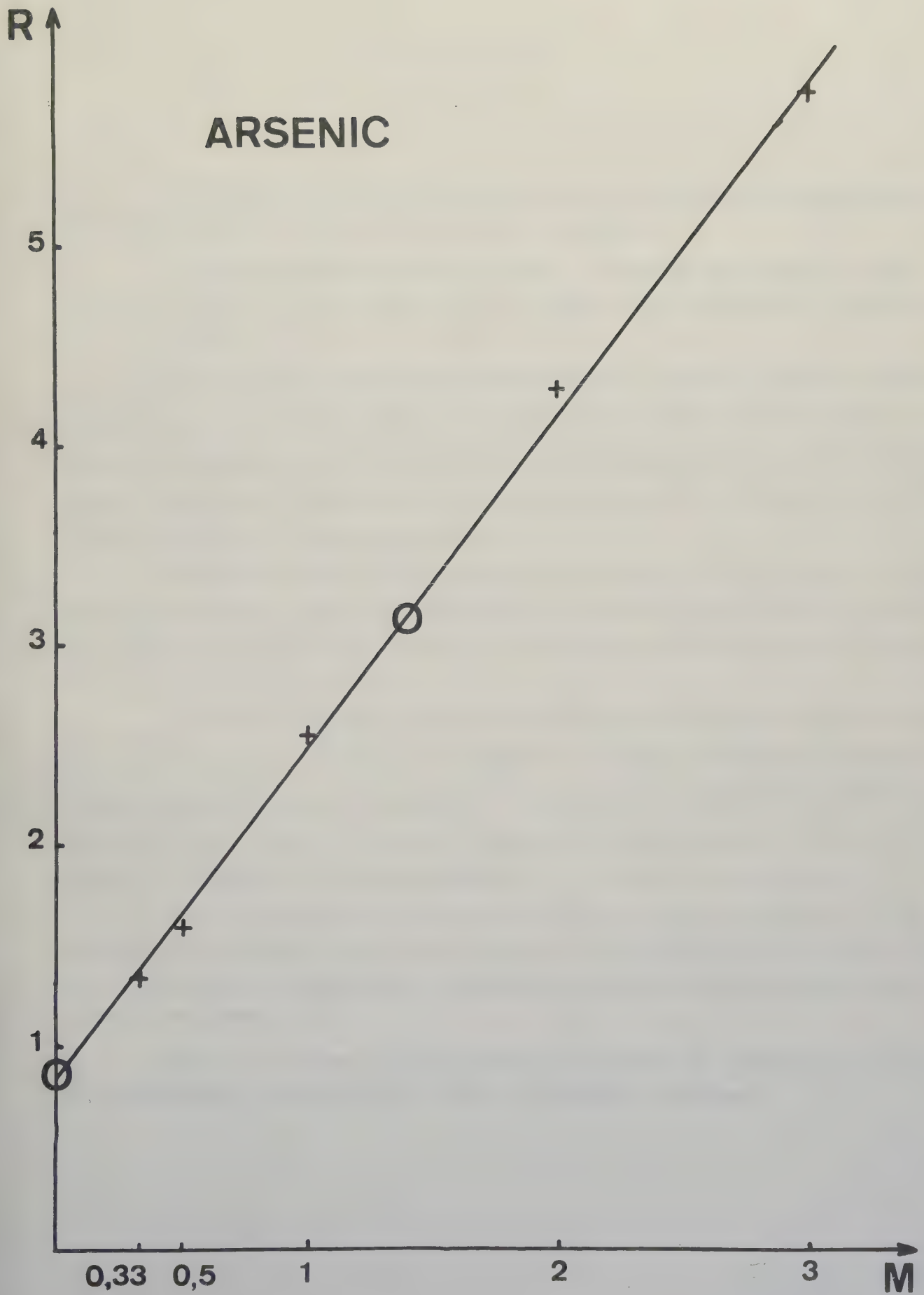


Fig. 49 - Droite d'étalonnage de l'arsenic

C O N C L U S I O N

Notre étude du dosage d'impuretés dans des catalyseurs par spectrométrie de fluorescence X permet de tirer plusieurs conclusions.

Comme le montrent les droites de Henry, la grandeur analytique que nous avons dû utiliser suit pratiquement une loi normale. Ceci implique que l'effet des dérives de l'appareillage est bien éliminé.

La sensibilité théorique des analyses peut s'évaluer à l'aide des formules, appliquées à la méthode des rapports, que nous avons établies. Il s'avère que nous ne pouvons pas doser directement des traces de l'ordre de 1 à 10 p.p.m. Une confrontation de ces résultats avec ceux que donnerait un autre spectromètre de fluorescence X serait, à notre avis, intéressante. Elle permettrait de voir si le bruit de fond important n'est pas dû à notre appareillage.

Nous préconisons pour la préparation des échantillons, une fusion au tétraborate de sodium avec coulée dans des moules de graphite. Cette technique simplifie beaucoup les manipulations par rapport à la coulée sur plaque métallique et les perles obtenues ont une grande solidité.

L'étude des résultats de nos analyses montre que les deux catalyseurs n'ont pas d'influence sur les droites d'étalonnages. Les effets interéléments ne sont pas décelables, exception faite du cas du plomb où ils restent secondaires. Malgré les conditions particulièrement défavorables, on peut doser le plomb en présence du platine, par la raie $Pb L_{II\beta_1}$, ainsi que l'arsenic en présence du plomb, à l'aide du rapport de l'intensité de la raie commune $Pb L_{III\alpha}$ à celle de la raie $Pb L_{II\beta_1}$.

La faible dispersion des résultats prouve une bonne reproductibilité de la préparation des étalons, compte tenu du domaine de concentration dans lequel on travaille. Ceci permet de penser que la préparation des échantillons n'introduit pas d'erreur importante.

Enfin, les erreurs faites en prenant les droites de régression comme droites d'étalonnage, sont proches des seuils de détection théoriques.

B I B L I O G R A P H I E

-:-:-

- | 1 | A. COMPTON, S. ALLISSON
X Ray in Theory and Experiment
D. Van Nostrand Cie Inc. 1935
- | 2 | G.L. CLARK
Les rayons X et leurs applications
Dunod 1961
- | 3 | A. GUINIER
Théorie et technique de la radiocristallographie
Dunod 1964
- | 4 | H.A. LIEBHAFSKY, H.G. PFEIFFER, H. WINSLOW, P.D. ZEMANY
X Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry
J. Wiley and Sons Inc. 1960
- | 5 | L.S. BIRKS
X Ray Spectrochemical Analysis
Interscience Publishers Inc. 1960
- | 6 | M.A. BLOKHIN
Method of X Ray Spectroscopic Research
Pergamon Press 1965
- COLLOQUES PHILIPS
- | 7 | MILAN 1961
- | 8 | MADRID 1962
- | 9 | BRUXELLES 1964
- | 10 | LAUSANNE 1965 —
- | 11 | E. SCHNELL
Monatshefte für Chemie
1962, 93, (6), 1383-7
1962, 94, (1), 175-7
1963, 94, (4), 703-13
1964, 95, (4), 1302-7
- | 12 | A. MEISEL
Vorträge des internationalen Symposiums in Leipzig
sept. 1965, 212-23
- | 13 | A. FAESSLER
Proc. Xth Coll. Spectrosc. Internat. 307-19
- | 14 | R. BARBIER
Siemens Zeitschrift
1968 n° 10, 4-17

- | 15 | W. PARRISH
Revue Technique Philips, 1956, 17, (12), 385-405
- | 16 | C. RAIMBAULT, G. BARON
Revue I.F.P.
1958, XIII, (19), 1253-64
1959, XIV, (4-5), 647-67
- | 17 | A. GUINIER
R.U.M. 1961, XVIII, (4), 143-50
- | 18 | K. TOGEL
Siemens Zeitschrift
1958, 32, 371-9
1960, 34, 726-33
1962, 36, 597-603
- | 19 | G. POMEY
Bull. Soc. Chim. de France, 1963, 2, 185-91
- | 20 | G. LANG
Zeitschrift für Instrumentenkunde, 1962, 70, (12), 285-94
- | 21 | R. LOUIS
Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie, 1964, 17, 360-7
- | 22 | L.S. BIRKS
Spectrochimica Acta, 1961, 17, 148-54
- | 23 | R. MULLER
Spectrochimica Acta, 1962, 18, 1515-27
- | 24 | H. SCHREIBER Jr
Adv. X Ray Anal. 1962, 5, 370-8
- | 25 | H.T. DRYER
Adv. X Ray Anal. 1964, 7, 615-22
- | 26 | HANDBUCH der PHYSIK, Band XLX (II)
Springer Verlag 1958
- | 27 | D. BLANC
Détecteur de particules
Masson 1959
- | 28 | H. NEFF
Siemens Zeitschrift, 1959, 33, (10), 655-60
- | 29 | G. SEIBEL
Le Vide, 1961, 16, 94, 189-204
- | 30 | I.L. CAEYMAEX
Colloque de Madrid, 1962, p. 49-59 document Philips
- | 31 | R. JENKINS
4th Conference on X Ray Analytical Method, Sheffield 1964, p. 95-104,
document Philips

- | 32 | H. NEFF
R.U.M. 1961, XVII, 4, p. 168
- | 33 | J.D. WILLIAMS
Norelco Reporter, 1964, II, (4), p. 120 et 137
- | 34 | J. SHERMAN
Spectrochimica Acta, 1955, 7, 283-306
- | 35 | W.J. CAMPBELL
Adv. X Ray Anal. 1960, 3, 109-129
- | 36 | L. CAEYMAEX
Colloque de Madrid, 1962, p. 59-67, document Philips
- | 37 | R. MULLER
Spectrochimica Acta, 1962, 18, 123-133
- | 38 | K.H. GROTHE, G. KRAUSE
Zeitschrift Anal. Chemie, 1966, 216, (I), 66-73
- | 39 | L. BACKERUD
Appl. Spectry, 1967, 21,(5), 315-324
- | 40 | I. ADLER, J.M. AXELROD
Spectrochimica Acta, 1955, 7, 91-9
- | 41 | B.J. MITCHEL
Anal. Chem. 1961, 33, (7), 917-21
- | 42 | K. TOGEL
Siemens Zeitschrift, 1962, 36, (8), 597-603
- | 43 | R. JENKINS, P.W. HURLEY
XII Colloquium Spectroscopicum International, Exceter 1965, document Philips
- | 44 | F. BERNSTEIN
Adv. X Ray Anal. 1962, 5, 486-499
1963, 6, 436-445
- | 45 | F. CLAISSE
Province du Quebec, Ministère des Mines, Service des Laboratoires
Rapport S 67, 1962
- | 46 | F. CLAISSE, C. SAMSON
Adv. X Ray Anal. 1962, 5, 335-354
- | 47 | E.L. GUNN
Develop. Appl. Spectrosc., 1963, 3, 69-96
- | 48 | I. ADLER, J.M. AXELROD
Spectrochimica Acta, 1955, 7, 91-99
- | 49 | W. MARTI
Spectrochimica Acta, 1961, 17, 379-383
1962, 18, 1499-1504

- | 50 | H.J. LUCAS TOOTH, B.J. PRICE
Metallurgia, 1961, LXIV, (381), 149-152
- | 51 | H.J. LUCAS TOOTH, C.C. PYNE
X Ray Conference, Denver, 1963
- | 52 | B.J. PRICE
La Métallurgia Italiana, 1963, LV, (8), 419-424
- | 53 | E.P. BERTIN, R.J. LONGOBUCCO
Norelco Reporter, 1962, 9, (2), 31-43
- | 54 | E.P. BERTIN
Norelco Reporter, 1965, 12, (I), 15-26
- | 55 | G.E. ASHBY
Am. Soc. Test. Mat., Spec. Tech. Publ., 1961 Publ. 262
- | 56 | H.A. LIEBHAFSKY, E.H. WINSLOW
Anal. Chem., 1958, 30, 4, 580-589
- | 57 | H.A. LIEBHAFSKY, E.H. WINSLOW, H.G. PFEIFFER
Anal. Chem. 1960, 32, (5), 240 R - 248 R
- | 58 | H.A. LIEBHAFSKY, E.H. WINSLOW, H.F. PFEIFFER
Anal. Chem. 1962, 34, (5), 282 R - 293 R
- | 59 | W.J. CAMPBELL, J.D. BROWN
Anal. Chem. 1964, 36, (5), 312 R - 328 R
- | 60 | W.J. CAMPBELL, J.D. BROWN, J.W. TATCHER
Anal. Chem. 1966, 38, (5), 416 R - 439 R
- | 61 | W.J. CAMPBELL, J.D. BROWN
Anal. Chem. 1968, 40, (5), 346 R - 375 R
- | 62 | F.W.J. GARTON
At. Energy Res. Estab.
Rept. A.E.R.E. 4483, 1963
- | 63 | J. SURUGUE
Techniques Générales du Laboratoire de Physique
Tome II, 202-5, Edition du C.N.R.S. 1962
- | 64 | J.L. RAINWATER, C.S. WU
Nucleonics, 1947, 60-9
- | 65 | H.A. LIEBHAFSKY, H.G. PFEIFFER, P.D. ZEMANY
Anal. Chem. 1955, 27, 1257-8
- | 66 | R.C. STANLEY
Brit. J. Appl. Phys. 1961, 12, 503-6
- | 67 | W. PARRISH
Philips Techn. Rev. 1956, 17, (7-8), 206-21
- | 68 | J.P. BIDEAU
Thèse troisième cycle, Bordeaux, 1964

- | 69 | M. MACK, N. SPIELBERG
Spectrochimica Acta . 1958, 12, 169-78
- | 70 | H. NEFF
Archiv Eisenhüttenwesen, 1963, 34, (12), 903-6
- | 71 | H. KAISER, H. SPECKER
Zeitschrift für analytische Chemie. 1956, 149, 46-66
- | 72 | L.S. BIRKS, D.M. BROWN
Anal. Chem. 1962, 34, (2), 240-1
- | 73 | D.W. GAYLOR
Anal. Chem. 1962, 34, (12), 1670-1
- | 74 | A.H. BOWKER, G.J. LEIBERMAN
Méthodes statistiques de l'ingénieurs
Dunod 1965
- | 75 | DIXON, MOOD
J. Amer. Stat. Ass. 1946, 41, 560
- | 76 | J. MANDEL, F.J. LINNING
Anal. Chem. 1957, 29, (5), 743-9
- | 77 | G.V. DYROFF, P. SKYBA
Anal. Chem. 1954, 26, (11), 1774-8
- | 78 | E.L. GUNN
Anal. Chem. 1956, 28, (9), 1433-6
- | 79 | A.J. LINCOLN, E.N. DAVIS
Anal. Chem. 1959, 31, (8), 1317-20
- | 80 | J. TOWNSEND
Appl. Spectry. 1963, 17, (2), 37-9
- | 81 | MILAN SUCHA
Sb. Pr. Vyzk. Chem. Vyuziti Uhli, Dehtu Ropy. 1968, 8, 169-77
- | 82 | H. PFUND
Metall. 1964, 18, (10), 1067-70
- | 83 | H. THIBON, J. CHARRIER, R. TERTIAN
Bull. Soc. Chim. de France, 1951, 5-6, 384-92
- | 84 | F. CLAISSE
Norelco Reporter, 1957, III, 3-7
- | 85 | K. VODINH
Colloque Philips de LAUSANNE, 1965, p. 56-60
- | 86 | P.E. LEMIEUX
Appl. Spectry, 1963, 17, (6), 153-5

